Leitfaden der Chemie

insbesondere zum

Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten

von

[einrich]

Dr. H. Baumhauer,

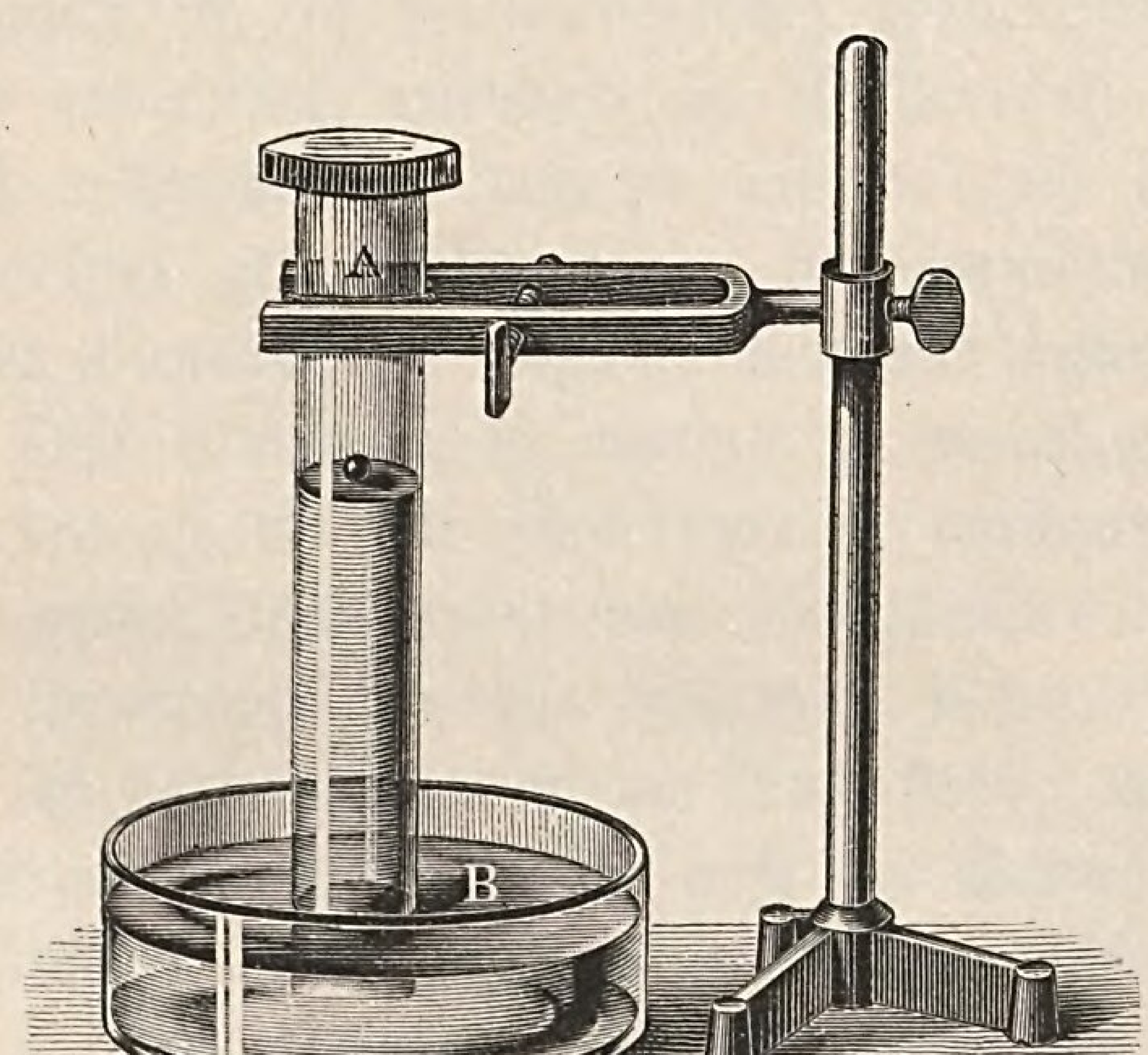
Oberlehrer an der Landwirtschaftsschule zu Lüdinghausen.

Erster Teil.

Anorganische Chemie.

Zweite Auflage.

Mit 32 in den Text gedruckten Abbildungen.



Freiburg im Breisgau. 1892.

Herdersche Verlagshandlung.

Zweigniederlassungen in Straßburg, München und St. Louis, Mo.

Wien I, Wollzeile 33: B. Herder, Verlag.

Buchdruckerei der Herderschen Verlagshandlung in Freiburg.

Vorwort zur ersten Auflage.

Ohne den Wert der auch in die Lehrbücher der Chemie mehr und mehr Eingang findenden rein induktiven Methode zu verkennen, glaube ich behaupten zu dürfen, daß in gewissen Fällen die systematische Behandlung dieser Wissenschaft den Vorzug verdiene. Dies wird namentlich für solche Schulen gelten, wo die Chemie die Stelle einer Hilfswissenschaft einnimmt, und wo es darauf ankommt, den Schüler möglichst bald so weit zu bringen, daß er im stande ist, das Erlernte auf die in anderen Disciplinen zur Sprache kommenden Verhältnisse anzuwenden. So schien es mir denn, daß für den chemischen Unterricht an einer landwirtschaftlichen Lehranstalt — wobei ich hauptsächlich die Landwirtschaftsschulen und mehrklassigen Ackerbauschulen im Auge hatte — die systematische Behandlung des Lehrstoffes die geeignetste sei: einerseits ermöglicht sie ein verhältnismäßig rasches Eindringen in den Gegenstand und andererseits erleichtert sie die Übersicht über das Ganze. Damit ist nicht ausgeschlossen, daß hie und da auch induktiv verfahren werden könne. Dies gilt besonders von der Einleitung, in welcher ich die notwendigsten Grundbegriffe möglichst kurz und bestimmt zu entwickeln versucht habe. Diese Einleitung ist, worauf ich speciell aufmerksam machen möchte, recht langsam und schrittweise durchzunehmen; sie wird dann ohne zu große Schwierigkeit von dem Schüler verstanden werden und eine feste Grundlage für das Folgende bilden. Die Valenz der Elemente wird erst nach Besprechung des Wasserstoffs, das Allgemeine über Säuren, Salze und Säure-Anhydride nach der Schwefelsäure behandelt. Auch die Basicität der Säuren, der Unterschied zwischen neutralen und sauren Salzen u. s. w. finden bei passender Gelegenheit ihre Stelle. So bemühte ich mich, den Schüler vor und nach in das Speciellere einzuführen.

Von Nutzen für die Übersicht über die Verbindungen einer Elementgruppe und für die Einprägung der wichtigsten Formeln dürfte die tabellarische Zusammenstellung sein, welche jeder einzelnen Gruppe vorausgeht.

Besondere Rücksicht wurde natürlich auf die landwirtschaftliche Bedeutung der Elemente und Verbindungen resp. auf die Beziehungen

derselben zu den Pflanzen und Tieren genommen. Wo es notwendig schien, wurde ein eigener kurzer Abschnitt hierüber beigefügt.

Die anzustellenden Versuche sind nur so weit beschrieben, als es zur Unterstützung des Gedächtnisses des Schülers erforderlich ist; nur in wenigen Fällen sind Vorsichtsmaßregeln angegeben, da das Büchlein ja nicht den Zweck hat, zur eigenen Vornahme von Experimenten anzuleiten.

Schließlich möchte ich noch betonen, daß vorliegendes Werkchen nicht zum Selbstunterrichte bestimmt ist, und daß ich mich dementsprechend in manchen Punkten auf kurze Andeutungen beschränken konnte, deren weitere Ausführung da, wo sie wünschenswert erscheint, dem Lehrer überlassen bleiben muß. Andererseits wird es möglich sein, Einzelnes, was für die betreffende Schule zu weit geht, wegzulassen.

Was die bei Abfassung des Leitfadens benutzte Litteratur betrifft, so erwähne ich namentlich als zwei Werke von ähnlicher Richtung das vorzügliche Lehrbuch der Chemie von Professor Kreusler (Berlin, 1880) und den Leitfaden für den chemischen Unterricht an landwirtschaftlichen Fachschulen von Professor von Gohren (Wien, 1882).

Lüdinghausen, im Oktober 1884.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Bei der Bearbeitung der neuen Auflage war ich zunächst bestrebt, die Einleitung noch einfacher und verständlicher zu gestalten und damit einem mehrfach geäußerten Wunsche zu entsprechen. Ich habe dieselbe zu dem Zwecke vollständig umgearbeitet. Auch habe ich, dem Vorschlage eines einsichtigen Recensenten folgend, den für den Anfänger schwierigen Übergang von dem ältern Äquivalenzbegriff zur Atomtheorie dadurch vermieden, daß ich die Grundzüge der letztern an der betreffenden Stelle der Einleitung in den Vordergrund stellte und davon das Gesetz der multiplen Proportionen ableitete. Das Nähere über diesen Gegenstand wird später für fortgeschrittenere Schüler in dem Abschnitt „Volumtheorie" gegeben, für den Fall, daß der Lehrer überhaupt dieses schwierige Kapitel eingehend durchnehmen will.

Ferner habe ich mich noch mehr, wie in der ersten Auflage, bemüht, speciellere Angaben später an passender Stelle einzuschalten. Die neueren Forschungen, namentlich hinsichtlich der für den zukünftigen Landwirt wichtigen Dinge, wurden thunlichst berücksichtigt, wie eine aufmerksame Durchsicht des Werkchens lehren wird.

Daß ich bei den einzelnen Elementen (z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor) und den wichtigsten Verbindungen (z. B. Säuren) nicht, wie es in einer Besprechung gewünscht wurde, die experimentelle Darstellung mehr in den Vordergrund gestellt habe, ist nicht so zu verstehen, als halte ich es für zweckmäßig, beim Vortrage genau den im Buche verfolgten Weg einzuschlagen. Das Buch soll dem Schüler einen Anhalt für das häusliche Studium bieten, und dazu scheint mir die Anordnung nach Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften die zweckmäßigste zu sein. Im Unterrichte selbst hingegen wird der Lehrer zuerst das betreffende Element oder die Verbindung darstellen und damit die wichtigsten Versuche ausführen. Dazu kann er sich aber der einen oder der andern angegebenen Methode bedienen und würde wahrscheinlich nicht wünschen, in dieser Beziehung an eine bestimmte Angabe des Buches gebunden zu sein. Erst nachdem er den Schüler mit den Haupteigenschaften des betreffenden Stoffes bekannt gemacht hat, wird er — so ist es meine Absicht — den letztern systematisch nach Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften besprechen. Diesen Weg, welchen ich selbst seit Jahren verfolge, halte ich für den richtigen; der Schüler wird daraufhin nach dem Leitfaden zu Hause leicht studieren können. So wird auch dem Lehrer die wünschenswerte Freiheit der Bewegung gelassen, welche man — wie ich gleichfalls aus eigener Erfahrung weiß — leicht vermißt, wenn man, nach einem rein induktiven Lehrbuche unterrichtend, jedesmal wieder genau den einmal von dem Verfasser des Buches gewählten und bis ins Detail ausgearbeiteten Weg einschlagen und einhalten muß.

Schließlich bemerke ich noch, daß an vielen Stellen schwierigere Ausdrücke durch leichter verständliche, sowie Fremdwörter durch deutsche Bezeichnungen ersetzt wurden, und daß mehrfach allzu Specielles gestrichen worden ist. Hoffentlich ist es mir auch hierdurch gelungen, die Brauchbarkeit des Buches zu erhöhen.

Lüdinghausen, im Februar 1892.

Der Verfasser.

[illegible]

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort zur ersten Auflage	III
„ „ zweiten „	IV
Einleitung: Physikalische und chemische Erscheinungen, chemische Verbindungen, Elemente, Aufgabe der Chemie, Atom, Molekül, chemische Zeichen, Verwandtschaft	1
Einteilung der Elemente	14
I. Wasserstoff	15
Wertigkeit oder Valenz der Elemente	17
II. Sauerstoffgruppe	19
Sauerstoff, Wasser, Ozon	20
Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure = Anhydrid, Schwefelsäure, Schwefelsäure=Anhydrid	26
Säuren, Salze, Säure=Anhydride	32
Unterschweflige Säure	35
Selen, Tellur	35
III. Chlorgruppe	35
Fluor, Fluorwasserstoff	36
Chlor, Chlorwasserstoff, Chlorsäure, Unterchlorigsäure=Anhydrid, unterchlorige Säure	37
Brom	40
Jod	40
IV. Stickstoffgruppe	41
Stickstoff, atmosphärische Luft, Ammoniak, Salpetersäure, Salpetersäure=Anhydrid, salpetrige Säure, Salpetrigsäure=Anhydrid, Untersalpetersäure, Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul	42
Phosphor, Phosphorwasserstoff, Phosphorsäure=Anhydrid, Phosphorsäure	49
Basicität der Säuren	52
Bedeutung der Phosphorsäure für die Pflanzen und Tiere	53
Phosphorigsäure = Anhydrid, phosphorige Säure	54
Arsen, Arsenwasserstoff, Arsenigsäure=Anhydrid	55
Antimon	56
Wismut	57
V. Kohlenstoffgruppe	57
Kohlenstoff, Kohlensäure = Anhydrid, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Schwefelkohlenstoff	58
Silicium, Kieselsäure = Anhydrid, Kieselsäure	67
Vorkommen der Kieselsäure in Pflanzen und Tieren	70
Titan	70
Zinn	71
Volumtheorie	72
VI. Natriumgruppe	79
Natrium, Natriumhydroxyd, Chlornatrium, kohlensaures, salpetersaures, schwefelsaures, unterschwefligsaures, phosphorsaures, kieselsaures Natron	80
Bedeutung des Natriums bezw. der Natriumverbindungen für die Pflanzen und Tiere	87
Kalium, Kaliumhydroxyd, kohlensaures, schwefelsaures, salpetersaures, kieselsaures, phosphorsaures, chlorsaures Kali, Chlorkalium, Jodkalium	88

	Seite
Bedeutung des Kaliums bezw. der Kaliumverbindungen für die Pflanzen und Tiere	93
Lithium	94
Ammonium, Ammoniumhydroxyd, Schwefelammonium, Chlorammonium, kohlensaures, schwefelsaures, salpetersaures, phosphorsaures Ammoniak	94
VII. Calciumgruppe	97
Calcium, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, kohlensaurer, schwefelsaurer, phosphorsaurer, salpetersaurer, unterchlorigsaurer, kieselsaurer Kalk, Chlorcalcium, Fluorcalcium	98
Bedeutung des Calciums bezw. seiner Verbindungen für die Pflanzen und Tiere	105
Fabrikation des Glases	105
Strontium	107
Barium, Bariumoxyd, Bariumhydroxyd, Bariumsuperoxyd, kohlensaurer, schwefelsaurer, salpetersaurer Baryt, Chlorbarium	107
VIII. Magnesiumgruppe	110
Magnesium, Magnesiumoxyd, Magnesiumhydroxyd, kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure, kieselsaure Magnesia, Chlormagnesium	110
Bedeutung des Magnesiums bezw. seiner Verbindungen für die Pflanzen und Tiere	113
Zink, Zinkoxyd, Zinkhydroxyd, Schwefelzink, kohlensaures, schwefelsaures Zinkoxyd, Chlorzink	113
Cadmium	115
IX. Aluminiumgruppe	116
Bor, Borsäure-Anhydrid, Borsäure, borsaures Natron	116
Aluminium, Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, schwefelsaure, kieselsaure Thonerde	118
Fabrikation der Thonwaren	122
X. Eisengruppe	124
Eisen, Thomasverfahren und Thomasschlacke, Eisenoxydul, Eisenhydroxydul, Eisenoxyd, Eisenhydroxyd, Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen, schwefelsaures, kohlensaures Eisenoxydul, Eisenchlorür, Eisenchlorid	125
Bedeutung des Eisens für die Pflanzen und Tiere	132
Nickel	133
Kobalt	133
Mangan, Manganoxydul, Manganhydroxydul, Manganüberoxyd, Mangansäure, Übermangansäure, schwefelsaures, kohlensaures Manganoxydul	134
Chrom	136
XI. Kupfergruppe	137
Kupfer, Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, Kupferoxydul, Schwefelkupfer, kohlensaures, schwefelsaures Kupferoxyd, Kupferchlorid	138
Quecksilber, Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid	140
Blei, Bleioxyd, Bleiüberoxyd, Schwefelblei, salpetersaures, schwefelsaures, kohlensaures Bleioxyd, Chlorblei	142
XII. Gruppe der edlen Metalle	144
Silber, Silberoxyd, Schwefelsilber, salpetersaures Silberoxyd, Chlorsilber	145
Gold	147
Platin	147

Einleitung.

Physikalische und chemische Erscheinungen, chemische Verbindungen, Elemente, Aufgabe der Chemie, Atom, Molekül, chemische Zeichen, Verwandtschaft.

1. **Physikalische und chemische Erscheinungen.** Während die Naturgeschichte uns mit den verschiedenen Naturkörpern (Tieren, Pflanzen und Mineralien) bekannt macht, indem sie dieselben beschreibt und die Merkmale angiebt, woran man sie erkennen kann, beschäftigt sich die Naturlehre mit den mannigfaltigen, an den Körpern zu beobachtenden Veränderungen, welche man als Naturerscheinungen bezeichnet.

Ein jeder von uns hat häufig Gelegenheit, derartige Veränderungen wahrzunehmen, oder ist im stande, an bekannten Körpern solche Erscheinungen hervorzurufen. Einige Beispiele werden dies zeigen.

Wir wissen alle, daß ein Stein, losgelassen, aus der Höhe zur Erde herabfällt. Die Naturerscheinung, herbeigeführt durch die Anziehungskraft, welche die Erde auf alle Körper ausübt, besteht hier darin, daß der Stein seinen Ort ändert. — Schlagen wir eine Stimmgabel oder eine Glocke an, so nehmen wir einen Ton wahr. Die Stimmgabel oder die Glocke gerät aus der Ruhe in Schwingungen und teilt dieselben der Luft mit, indem sie darin die sogen. Schallwellen erzeugt, welche unser Ohr treffen. Nach kurzer Zeit ist der Ton verklungen, die Stimmgabel oder die Glocke hat aufgehört zu schwingen. — Das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Wasser erleidet bei starker Abkühlung eine auffallende Veränderung, indem es in einen festen Körper übergeht, welchen wir Eis nennen. Umgekehrt taut bei genügender Erwärmung das Eis wieder auf, es wird wieder zu Wasser. — Wenn man eine Glas- oder Siegellackstange mit einem wollenen Tuche reibt, so erhält dadurch die Stange die Eigenschaft, leichte Körperchen, wie Papier- oder Strohschnitzel, anzuziehen. Diese Anziehung schreiben wir einer bestimmten Kraft zu, der Elektricität, welche durch die Reibung in der Stange erregt wurde. Jene Eigenschaft ist keine bleibende, sondern sie verliert sich nach kurzer Zeit wieder.

Bei den hier angeführten Naturerscheinungen erleiden die betreffenden Körper nur eine vorübergehende Veränderung ihres **Zustandes**; der Stein, das Wasser, der Stahl der Stimmgabel, das Glas und der Siegellack haben keinerlei **wesentliche** Veränderung erlitten, sie sind geblieben, was sie vorher waren.

Wir beobachten aber auch noch ganz andere Veränderungen an den verschiedenen Körpern. Jeder weiß, daß, wenn man blankes Eisen einige Zeit der feuchten Luft aussetzt, dasselbe seinen Glanz verliert. Es bedeckt sich allmählich mit einer braunen, in dickerer Schicht abbröckelnden Substanz, welche wir Rost nennen. Dauert die Einwirkung der feuchten Luft lange genug, so kann alles Eisen in Rost verwandelt werden. Überzieht man hingegen das Eisen mit einer Ölschicht oder mit Firnis, wodurch man die Berührung desselben mit der Luft verhindert, so findet jene Veränderung nicht statt. Rost ist aber nicht mehr Eisen, er zeigt keine einzige Eigenschaft, woran wir Eisen erkennen. Das Eisen ist also in einen **ganz neuen Stoff** übergegangen. Ähnlich wie das Eisen verhält sich das Kupfer; an der feuchten Luft verliert es seinen Glanz und seine Farbe, es geht allmählich in einen ganz andern Stoff über, welchen man Grünspan nennt.

Sehr bekannt ist die Erscheinung des Verbrennens. Eine angezündete Wachskerze nimmt mehr und mehr ab, das Öl in der brennenden Lampe schwindet. Freilich sehen wir in diesem Falle nicht, was etwa aus dem Wachs der Kerze oder dem Öl der Lampe geworden ist, da die bei der Verbrennung entstehenden neuen Stoffe gasförmig sind und in die Luft entweichen; allein wir bezweifeln nicht, daß auch hier wesentliche Veränderungen der beiden genannten Körper stattgefunden haben.

Das Rosten des Eisens oder des Kupfers, das Verbrennen von Wachs oder Öl sind Erscheinungen, wobei die betreffenden Stoffe in ganz andere übergehen; sie beruhen nicht nur auf einer vorübergehenden Veränderung des Zustandes, sondern auf einer **dauernden Veränderung des Stoffes**.

Wir haben also zwei wesentlich verschiedene Arten von Naturerscheinungen kennen gelernt. Die ersteren bezeichnen wir als **physikalische**: mit ihnen beschäftigt sich der eine Zweig der Naturlehre, die **Physik**; die anderen heißen **chemische**: mit ihnen befaßt sich der andere Zweig der Naturlehre, die **Chemie**. **Chemische Erscheinungen sind demnach solche, welche auf einer stofflichen Veränderung der Körper beruhen.**

2. Einwirkung von Natrium auf Wasser. Betrachten wir nun noch ein uns **neues** Beispiel einer chemischen Erscheinung etwas näher!

Man kennt ein Metall, Natrium, welches bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich ist und sich mit dem Messer schneiden läßt. Es ist leichter als Wasser und schmilzt schon bei mäßigem Erwärmen. Bringen wir ein paar kleine, etwa linsengroße Stückchen dieses Metalls[1] nacheinander unter die Öffnung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten Cylinders A (Fig. 1), so sehen wir, wie dieselben rasch in die Höhe steigen und zu einer Kugel schmelzen, wie dabei ein lebhaftes Aufbrausen der berührten Wasserteile stattfindet und der Cylinder, während die Metallkugel allmählich kleiner wird, sich mit einem farblosen Gase anfüllt. Schließt man den mit dem Gase gefüllten Cylinder unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn dann aufrecht, so kann man das Gas anzünden; dasselbe ist also brennbar. Dieses Gas werden wir später unter dem Namen Wasserstoff näher kennen lernen. Das in dem Gefäße B befindliche Wasser enthält jetzt einen weißen, salzartigen, ätzenden Körper gelöst, welchen man durch genügendes Abdampfen daraus gewinnen kann: Natriumhydroxyd oder Natron, eine Substanz, deren Auflösung die Fähigkeit besitzt, rote Lackmustinktur blau zu färben. Das Metall ist als solches nicht mehr wahrzunehmen. Dasselbe und ein Teil des Wassers haben aufeinander chemisch eingewirkt und dabei ihre besonderen Eigenschaften vollständig eingebüßt, indem sie sich in neue Körper (Wasserstoff und Natron) verwandelten. Die durch die heftige Einwirkung erzeugte Wärme verursachte das Schmelzen des Metalls.

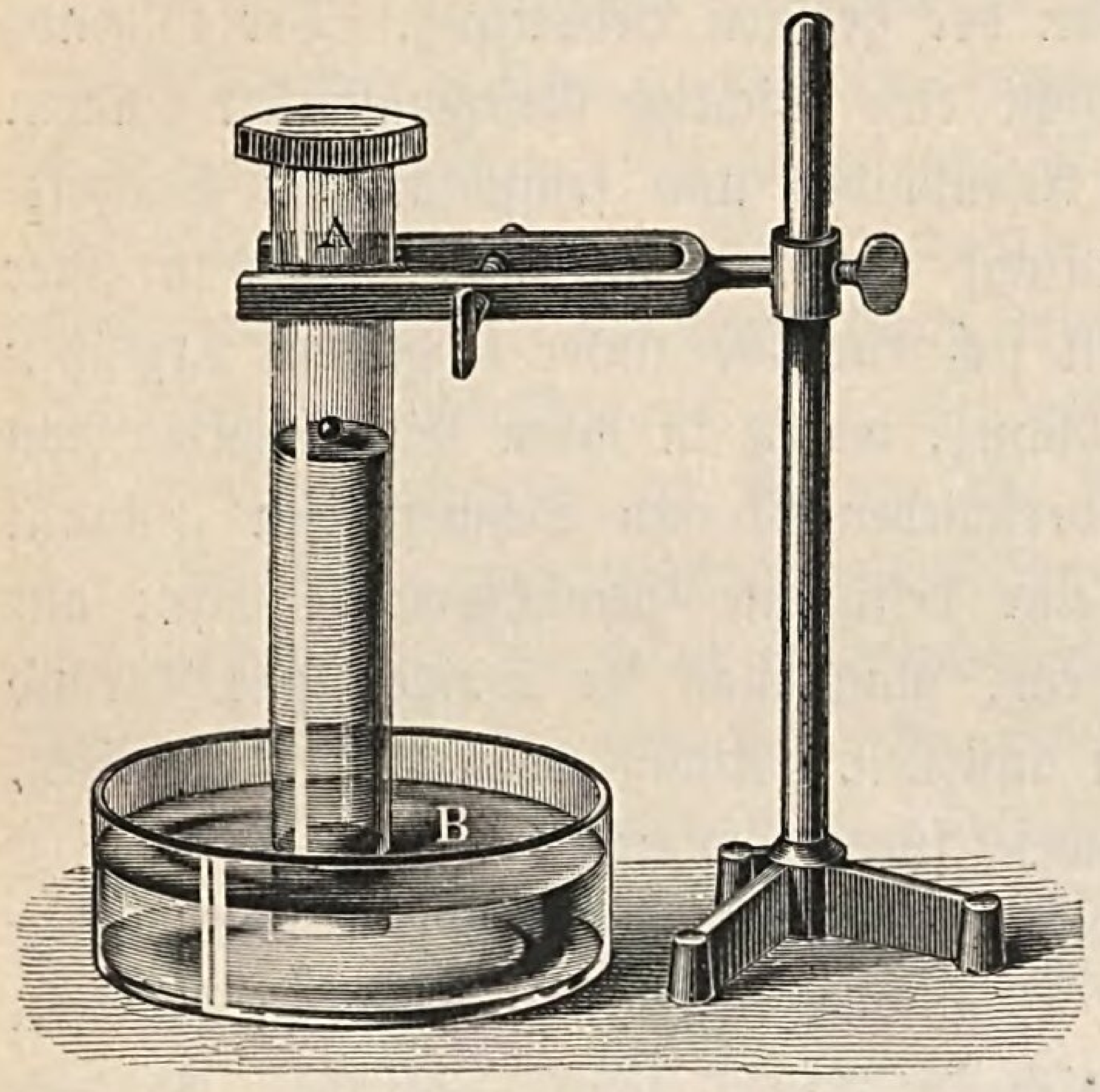


Fig. 1.

3. Gewichtsverhältnisse bei chemischen Erscheinungen. Wägt man ein Stückchen blankes Eisen auf einer feinen Wage, setzt es hierauf längere Zeit der feuchten Luft aus, wodurch es sich mit einer dickern Schicht von Rost überzieht, und bestimmt dann wiederum das Gewicht desselben, so findet man, daß das Stückchen schwerer geworden ist. Es hat also eine Zunahme an

[1] Es ist notwendig, die Natriumstückchen durch Drücken zwischen Fließpapier sorgfältig von anhängendem Steinöl (worin das Metall aufbewahrt wird) zu befreien; andernfalls könnte bei der Einwirkung derselben auf das Wasser eine Explosion eintreten.

Materie stattgefunden. Wir müssen schließen, daß der in Rost verwandelte Teil des Eisens, indem er in diesen neuen Stoff überging, aus der Luft etwas aufgenommen habe, um so mehr, als wir wissen, daß das Eisen nicht rostet, wenn wir seine Berührung mit der Luft verhindern. Wir sehen also, daß die chemische Erscheinung, welche wir als Rosten bezeichnen, von einer Gewichtsveränderung begleitet ist.

Das Studium der Gewichtsverhältnisse bei den chemischen Erscheinungen ist für die Kenntnis derselben von der größten Bedeutung. Der folgende Versuch lehrt uns in dieser Hinsicht eine wichtige Gesetzmäßigkeit kennen.

Wenn man Eisenfeile oder Eisenpulver und feinpulverigen Schwefel (sogen. Schwefelblumen) innig mengt und das Gemenge, etwa in einer Glasröhre, erhitzt, so verwandelt sich dasselbe unter lebhaftem Erglühen in eine neue, bronzefarbene Substanz, welche in ihren Eigenschaften von Schwefel und Eisen wesentlich verschieden ist und Schwefeleisen genannt wird. Dabei wirkt nun stets eine bestimmte Gewichtsmenge Eisen auf eine bestimmte Menge Schwefel ein, mag man im übrigen den Versuch mit kleinen oder großen Mengen anstellen. Nimmt man z. B. 7 g Eisen, so muß man dazu genau 4 g Schwefel fügen und erhält so $7 + 4 = 11$ g Schwefeleisen. Die doppelte Menge, also 14 g Eisen, würde 8 g, 21 g würden 12 g Schwefel erfordern. Das Verhältnis von Eisen zu Schwefel (7 : 4) bleibt also in diesen verschiedenen Fällen immer dasselbe. Wendete man mehr Schwefel an, als diesem Verhältnis entspricht, also z. B. auf 7 g Eisen 6 g Schwefel, so bliebe der Überschuß (2 g) neben dem gebildeten Schwefeleisen unverändert zurück.

Wir sehen hieraus, daß, wenn zwei Körper chemisch aufeinander einwirken, eine solche Einwirkung stets zwischen Gewichtsmengen derselben stattfindet, welche in einem unveränderlichen Verhältnisse zu einander stehen, wodurch also auch für jeden einzelnen Fall die Menge der dabei entstehenden neuen Stoffe eine bestimmte sein muß. Hiermit haben wir ein zweites wichtiges Merkmal der chemischen Erscheinungen kennen gelernt.

Dieses Ergebnis können wir auch auf die vorhin besprochene Erscheinung, die Einwirkung von Natrium auf Wasser, anwenden. Es wird stets einer und derselben Gewichtsmenge Natrium bedürfen, um eine bestimmte Menge Wasserstoffgas aus Wasser zu entwickeln, und die Menge des dabei erhaltenen Natrons wird ebenfalls stets dieselbe sein.

Auch auf die Erscheinung des Rostens findet diese Gesetzmäßigkeit ihre Anwendung, indem gleiche Gewichtsmengen von Eisen, wenn sie vollständig in Rost übergegangen sind, eine gleiche Menge dieses neuen Stoffes liefern.

4. Mechanisches Gemenge und chemische Verbindung. Wenn man, wie wir es zum Zweck des vorigen Versuchs gethan haben, Eisenfeile und pulverigen Schwefel in einem Mörser innig mengt, so erhält man am Ende ein Pulver, welches bei oberflächlicher Betrachtung weder die äußeren Eigenschaften des Eisens noch jene des Schwefels zeigt, so daß man auf den ersten Blick wohl glauben könnte, es sei schon jetzt, also vor dem Erhitzen, aus beiden ein neuer Körper entstanden. Dem ist aber nicht so. Denn betrachtet man das scheinbar gleichförmige Pulver genauer unter der Lupe oder dem Mikroskop, so kann man leicht die einzelnen Schwefelteilchen von den Eisenteilchen unterscheiden. Übergießen wir dieses innige Gemenge von Schwefel und Eisen mit Wasser, so sehen wir, wie der leichtere Schwefel sich in dem Wasser verteilt und allmählich durch wiederholte Erneuerung des Wassers und Abgießen desselben von dem Eisen getrennt werden kann, welch letzteres als schwererer Körper am Grunde des Gefäßes liegen bleibt.

Das Eisen wird bekanntlich vom Magneten angezogen. So können wir denn auch durch wiederholtes Eintauchen eines Magneten in das Gemenge allmählich das Eisen von dem Schwefel, welcher nicht angezogen wird, trennen.

Es versteht sich von selbst, daß wir Eisen und Schwefel in jedem beliebigen Gewichtsverhältnisse miteinander mengen können. Ein solches Gemenge, welches seine Bestandteile, wie hier Eisen und Schwefel, vollkommen unverändert und selbständig nebeneinander enthält, bezeichnet man als ein *mechanisches Gemenge*.

Erst bei dem Erhitzen des Gemenges von Eisen und Schwefel entsteht, wie wir gesehen haben, daraus ein ganz neuer Körper, und es müssen Eisen und Schwefel, damit weder von dem einen noch von dem andern ein Überschuß bleiben soll, in dem Verhältnis von 7 : 4 gemischt werden. In diesem Verhältnis sind sie auch in der neuen Substanz, dem Schwefeleisen, enthalten.

Pulvern wir das erhaltene Schwefeleisen, so können wir weder mit Hilfe der Lupe oder des Mikroskops darin Eisen und Schwefel nebeneinander erkennen, noch auch durch Schlämmen mit Wasser oder mit Hilfe des Magneten eine Trennung beider bewirken. Das Schwefeleisen ist ein durch und durch gleichartiger Stoff und verrät in seinen äußeren Eigenschaften in keiner Weise, daß es aus Schwefel und Eisen besteht. Eine solche Vereinigung verschiedener Stoffe bezeichnet man im Gegensatz zu einem bloß mechanischen Gemenge als eine *chemische Verbindung*.

Eine chemische Verbindung unterscheidet sich also von einem mechanischen Gemenge dadurch, daß sie einmal ganz andere Eigenschaften zeigt, als die sie zusammensetzenden Bestandteile, und zugleich diese Bestandteile stets nach demselben bestimmten Gewichtsverhältnisse enthält.

5. Chemische Zerlegung. Elemente. Aufgabe der Chemie. In den Beispielen einer chemischen Erscheinung, welche wir etwas näher kennen lernten, wirkten stets mehrere verschiedene Körper aufeinander ein und erzeugten dabei einen oder mehrere neue Körper. So entstand aus Schwefel und Eisen Schwefeleisen, aus Natrium und Wasser Natriumhydroxyd und Wasserstoff. Wir können aber auch häufig aus einer Substanz allein durch eine chemische Zersetzung mehrere davon ganz verschiedene Körper erhalten. Erhitzt man z. B. rotes Quecksilberoxyd in einer schwer schmelzbaren Glasröhre zum Glühen (Fig. 2), so zerfällt dasselbe geradeauf in metallisches

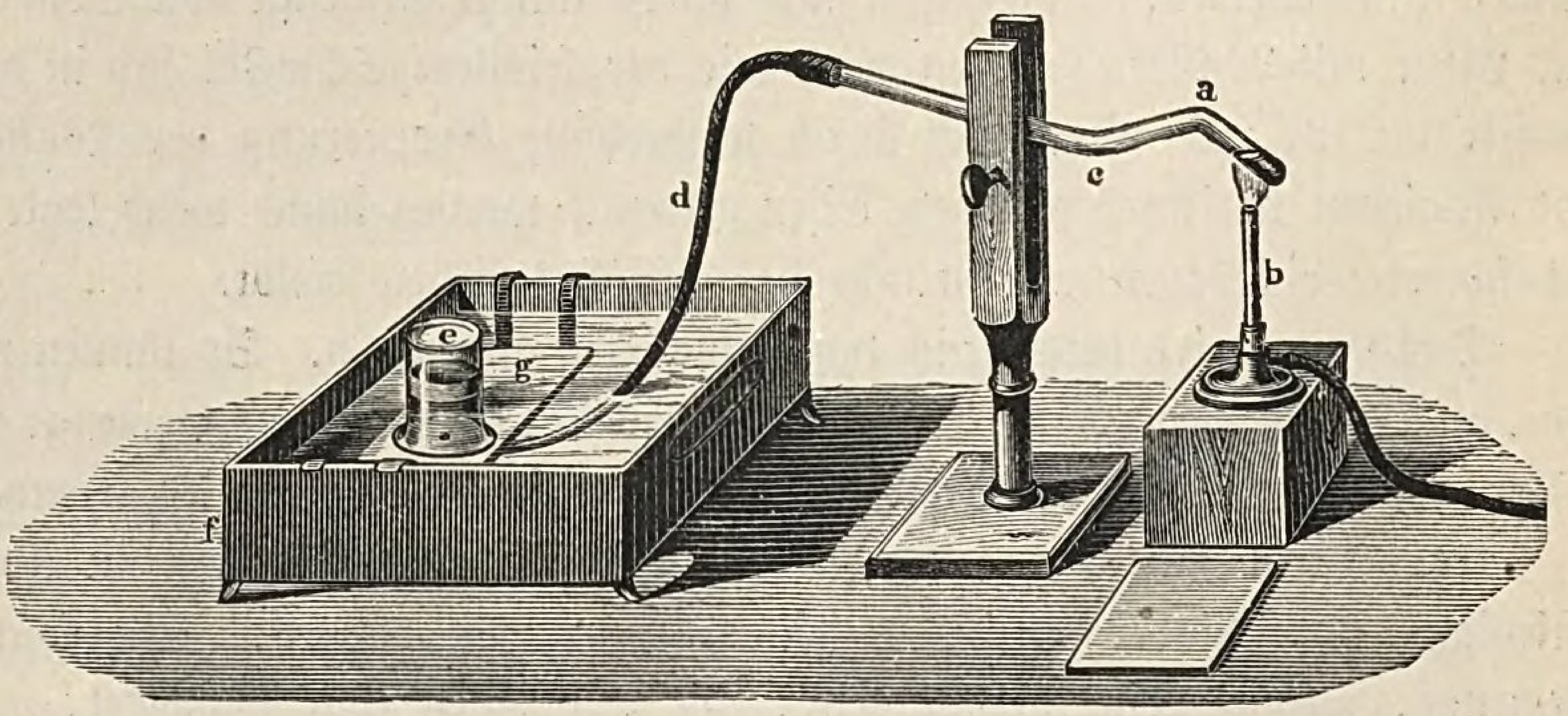


Fig. 2.

Quecksilber, das sich an dem nicht heißen Teile c der Röhre ansetzt, und in ein farbloses Gas, Sauerstoff, welches aus der Röhre entweicht und in einem Glasgefäße über Wasser aufgefangen werden kann. Taucht man einen glimmenden Holzspan in dieses Gas, so fängt derselbe darin sofort lebhaft zu brennen an, ein einfaches Mittel, um den Sauerstoff zu erkennen. Daß im Quecksilberoxyd neben Quecksilber und Sauerstoff kein anderer Bestandteil mehr enthalten ist, geht daraus hervor, daß man umgekehrt durch Vereinigung von Quecksilber und Sauerstoff wieder Quecksilberoxyd erhalten kann.

Ein anderes schönes Beispiel einer chemischen Zerlegung ist das folgende. Das Wasser gehört ebenso wie das Quecksilberoxyd zu den zusammengesetzten Körpern, es ist eine chemische Verbindung. Doch kann man es nicht auf so einfache Weise, wie das Quecksilberoxyd, durch Erhitzen in seine Bestandteile zerlegen. Es geht dabei in Dampf über, aber es giebt keinen neuen Körper ab, es zersetzt sich nicht. Außer der Wärme ist aber die Elektricität eines der wirksamsten Mittel, wenn es sich darum handelt, eine chemische Verbindung zu spalten. Der elektrische Strom wirkt stets zersetzend auf flüssige Verbindungen ein, falls dieselben ihm den Durchgang gestatten. Leitet man denselben nun durch Wasser, welches zur Erhöhung

der Leitungsfähigkeit mit etwas Schwefelsäure versetzt wurde, indem man die beiden Polplatten einer galvanischen Batterie in die mit dem Wasser gefüllten Schenkel des in Fig. 3 abgebildeten Apparates eintaucht, so bemerkt man, daß an beiden Platten Gasblasen aufsteigen. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß sich in dem einen Schenkel Wasserstoff, in dem andern Sauerstoff entwickelt, indem das erstere Gas sich anzünden läßt, während in dem andern ein glimmender Span sich entflammt. Wir sind geneigt, aus dieser Beobachtung den Schluß zu ziehen, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Dieser Schluß ist richtig, denn wenn man in einem hierzu geeigneten Apparate Wasserstoff und Sauerstoff mischt und das Gemisch entzündet, so sind nach der Verbrennung Wasserstoff und Sauerstoff verschwunden, und es hat sich Wasserdampf gebildet, welcher sich bei der Abkühlung zu Wassertropfen verdichtet.

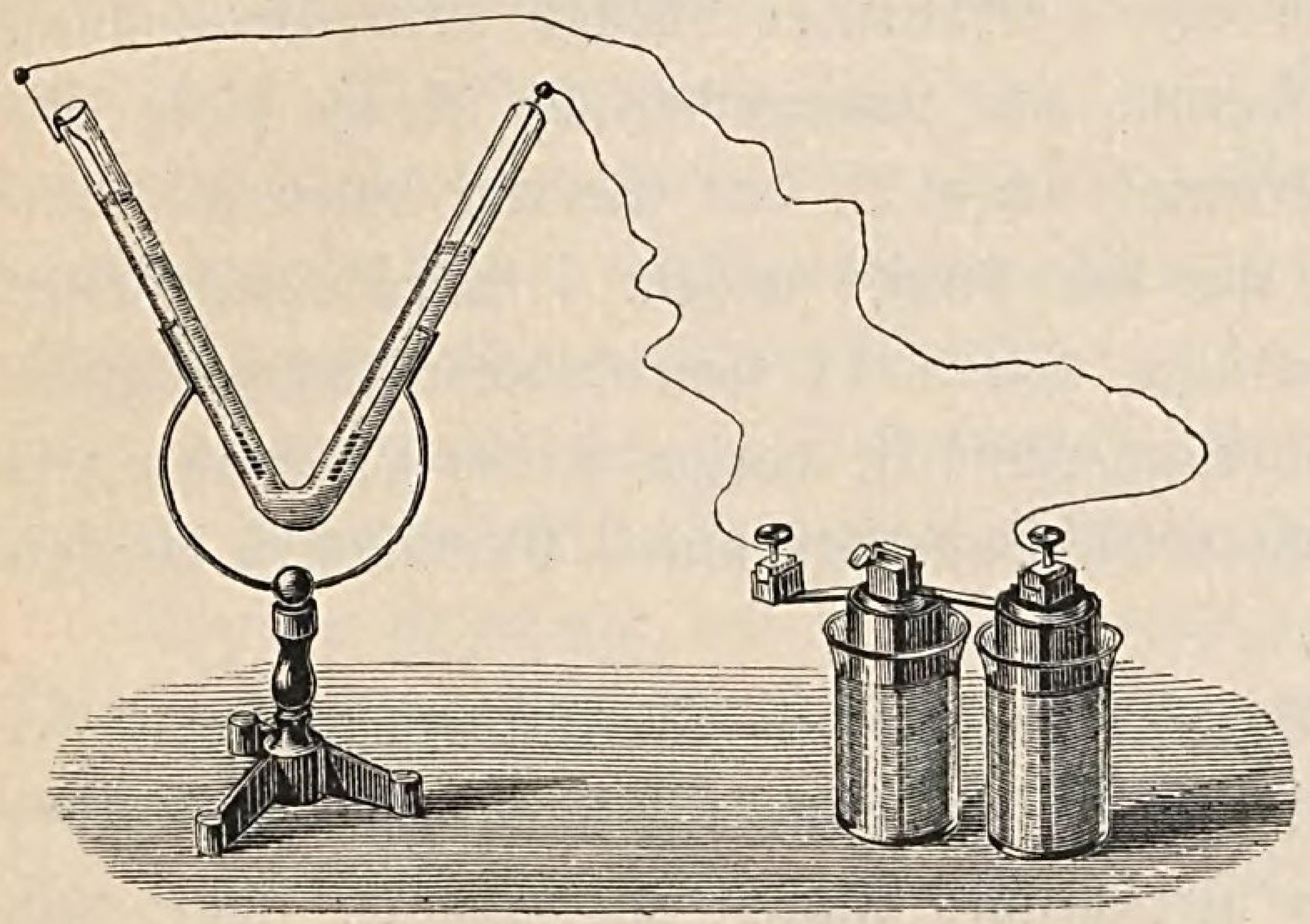


Fig. 3.

Wir sehen also, daß wir gewisse Substanzen in ihre Bestandteile zerlegen können, daß wir demnach im stande sind, vom Zusammengesetzten zum Einfachern zu gelangen. Wir werden uns nun fragen: Wie weit kann man bei einer derartigen Zerlegung gehen? Lassen sich Quecksilber, Sauerstoff und Wasserstoff auch wieder in ungleichartige Bestandteile spalten, oder sind sie einfacher, nicht zusammengesetzter Natur? Bis jetzt ist es nun den Chemikern nicht gelungen, die genannten Stoffe in andere zu zerlegen. Man bezeichnet deshalb das Quecksilber, den Sauerstoff und den Wasserstoff als Grundstoffe oder Elemente und nennt so überhaupt alle diejenigen Stoffe, welche man bis jetzt nicht weiter zerlegen kann, welche also die letzten Bestandteile der Körper bilden. Es sind deren gegen 70 bekannt (s. Tabelle der Elemente S. 10). Zu ihnen gehören alle Metalle, also auch Eisen, Kupfer und Natrium, ferner der Schwefel.

Es ist nun die Aufgabe der Chemie, die zusammengesetzten Körper in ihre Elemente zu zerlegen und umgekehrt durch Vereinigung der letzteren erstere darzustellen. Die Chemie hat zugleich die Gesetze zu ermitteln, nach welchen die Verbindung und die Trennung der Elemente vor sich geht.

6. Atome. Atomgewichte. Wenn, wie wir oben gesehen haben, für die chemischen Vorgänge überhaupt das Gesetz der unveränderlichen Gewichtsverhältnisse gilt, so müssen auch die Elemente, falls sie sich chemisch verbinden, in voneinander abhängigen Gewichtsmengen zusammentreten. Umgekehrt muß auch eine bestimmte Menge einer Verbindung bei der Zerlegung in ihre Elemente eine unveränderliche Menge jedes einzelnen Elementes liefern. Vereinigt sich z. B. das Element Eisen mit dem Elemente Schwefel, so treten, wie wir bereits wissen, 7 Gewichtsteile Eisen zu 4 Gewichtsteilen Schwefel und liefern 11 Gewichtsteile Schwefeleisen. Verbindet sich Sauerstoff mit Wasserstoff (s. vorige Seite) zu Wasser, so bilden sich stets aus 8 Gewichtsteilen Sauerstoff und 1 Gewichtsteil Wasserstoff 9 Gewichtsteile Wasser.

Umgekehrt zerfallen z. B. 27 Gewichtsteile Quecksilberoxyd beim Erhitzen stets in 25 Gewichtsteile Quecksilber und 2 Gewichtsteile Sauerstoff.

Nach der jetzt allgemein herrschenden Ansicht der Chemiker findet nun die Vereinigung der Elemente zwischen kleinsten Teilchen derselben statt, welche einer weitern Zerteilung nicht mehr fähig sind und Atome genannt werden. Nun kann man zwar ein solches äußerst kleines Teilchen nicht für sich erhalten und deshalb auch nicht angeben, welches absolute Gewicht, etwa in Teilen eines Gramms ausgedrückt, es besitzt. Man hat aber, wie wir späterhin (s. Volumtheorie) sehen werden, gefunden, daß, wenn man das Gewicht eines Atoms Wasserstoff als Einheit wählt, also = 1 setzt, man für die Atomgewichte der uns schon bekannten Elemente Sauerstoff, Schwefel, Eisen und Quecksilber folgende Zahlen erhält:

Sauerstoff = 16
Schwefel = 32
Eisen = 56
Quecksilber = 200.

Diese Zahlen sollen also nur ausdrücken, daß ein kleinstes Teilchen oder Atom Sauerstoff 16mal, ein Atom Schwefel 32mal, ein Atom Eisen 56mal und ein Atom Quecksilber 200mal so schwer ist, als ein Atom Wasserstoff. Sie geben somit nur das Verhältnis zwischen dem Gewichte eines Atoms Wasserstoff und demjenigen eines Atoms der anderen Elemente an. Nun hat man ferner gefunden, daß bei der Vereinigung irgend zweier Elemente sich in der Regel etwa je ein Atom des einen Elementes mit einem Atom des andern verbindet, oder auch wohl je zwei Atome des einen Elementes mit einem Atom des andern und dergleichen. Es sind dies also Verhältnisse, welche sich durch ganz einfache Zahlen darstellen lassen. Wenden wir das Gesagte auf die früher besprochenen Erscheinungen an, so wird uns die Bedeutung desselben leicht klar werden.

Wir wissen z. B., daß sich 7 Gewichtsteile Eisen mit 4 Gewichtsteilen Schwefel zu Schwefeleisen vereinigen. Die beiden Zahlen 7 und 4 stehen aber in demselben Verhältnisse zu einander, wie die Zahlen 56 und 32, welche wir oben als die Atomgewichte des Eisens und des Schwefels kennen lernten. Das Verhältnis 7 zu 4 geht bei der Multiplikation seiner beiden Glieder mit 8 in das Verhältnis 56 zu 32 über. Anstatt also zu sagen: 7 Gewichtsteile Eisen verbinden sich mit 4 Gewichtsteilen Schwefel, können wir ebenso gut sagen: 56 Gewichtsteile Eisen verbinden sich mit 32 Gewichtsteilen Schwefel, oder, was dasselbe ist, je ein Atom Eisen verbindet sich mit einem Atom Schwefel, denn wir drücken dadurch ganz dasselbe unveränderliche Gewichtsverhältnis aus.

Bei der Zerlegung von Quecksilberoxyd durch Erhitzen erhält man aus 27 Gewichtsteilen dieser Verbindung 25 Gewichtsteile Quecksilber und 2 Gewichtsteile Sauerstoff. Umgekehrt vereinigen sich 25 Gewichtsteile Quecksilber mit 2 Gewichtsteilen Sauerstoff zu Quecksilberoxyd. Die Zahlen 25 und 2 stehen aber in demselben Verhältnis zu einander, wie die Zahlen 200 und 16, das sind die Atomgewichte von Quecksilber und Sauerstoff; erstere gehen bei der Multiplikation mit 8 in letztere über. Anstatt also wieder zu sagen: 25 Gewichtsteile Quecksilber verbinden sich mit 2 Gewichtsteilen Sauerstoff, können wir ebenso gut sagen: 200 Gewichtsteile Quecksilber vereinigen sich mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff, oder: ein Atom Quecksilber vereinigt sich mit einem Atom Sauerstoff; das Gewichtsverhältnis ist das nämliche.

Betrachten wir endlich noch die Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser. Es vereinigen sich dabei 8 Gewichtsteile Sauerstoff mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff. Durch Multiplikation mit 2 erhalten wir das Verhältnis: 16 Gewichtsteile Sauerstoff zu 2 Gewichtsteilen Wasserstoff. 16 ist nun die Zahl für das Atomgewicht des Sauerstoffs, 2 die doppelte Zahl für das Atomgewicht des Wasserstoffs. Hieraus folgt, daß sich bei der Bildung des Wassers ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigt.

Fassen wir das in diesem Abschnitt Gelernte noch einmal zusammen, so erhalten wir folgende beiden Sätze:

1) Unter dem Atomgewichte eines Elementes versteht man das Gewicht eines kleinsten Teilchens oder Atoms desselben, bezogen auf das Gewicht eines Atoms Wasserstoff als Einheit.

2) Die Atomgewichte der Elemente drücken die Gewichtsteile aus, nach denen oder deren einfachen Vielfachen die verschiedenen Elemente sich untereinander verbinden.

7. Chemische Zeichen. Um die verschiedenen Elemente, anstatt jedesmal durch den ausgeschriebenen Namen, in kürzerer und bequemerer Weise ausdrücken zu können, bedient man sich gewisser Zeichen und wählt dazu die Anfangsbuchstaben oder zwei Buchstaben ihrer lateinischen Namen. So ist H das Zeichen für Wasserstoff, entnommen von dem lateinischen Namen Hydrogenium, O für Sauerstoff, von Oxygenium, S für Schwefel, von Sulphur. Diese Zeichen sollen aber nicht nur die Art des betreffenden Elementes, sondern zugleich ein Atom desselben ausdrücken. So stellt H 1 Gewichtsteil Wasserstoff, O 16 Gewichtsteile Sauerstoff, S 32 Gewichtsteile Schwefel dar. In der folgenden Tabelle sind sämtliche bis jetzt genauer bekannten Elemente mit ihrem Zeichen und Atomgewicht [1] aufgeführt und dabei die wichtigsten durch fetten Druck hervorgehoben:

Name.	Zeichen.	Atomgewicht.	Name.	Zeichen.	Atomgewicht.
Aluminium	Al	27	Nickel	Ni	58,5
Antimon (Stibium)	Sb	119,5	Niobium	Nb	93,5
Arsen	As	75	Osmium	Os	195
Barium	Ba	137	Palladium	Pd	106
Beryllium	Be	9	**Phosphor**	P	31
Blei (Plumbum)	Pb	206,5	Platin	Pt	194,5
Bor	B	11	**Quecksilber** (Hydrargyr.)	Hg	200
Brom	Br	80	Rhodium	Rh	104
Cadmium	Cd	112	Rubidium	Rb	85
Cäsium	Cs	132,5	Ruthenium	Ru	103,5
Calcium	Ca	40	**Sauerstoff** (Oxygenium)	O	16
Cerium	Ce	141	**Schwefel**	S	32
Chlor	Cl	35,5	Selen	Se	79
Chrom	Cr	52,5	**Silber** (Argentum)	Ag	107,5
Eisen (Ferrum)	Fe	56	**Silicium**	Si	28
Erbium	E	166	**Stickstoff** (Nitrogenium)	N	14
Fluor	Fl	19	Strontium	Sr	87,5
Gallium	G	70	Tantal	Ta	182
Gold (Aurum)	Au	196	Tellur	Te	125
Indium	In	113,5	Thallium	Tl	203,5
Jod	J	126,5	Thorium	Th	232
Iridium	Ir	192,5	Titan	Ti	48
Kalium	K	39	Uran	U	240
Kobalt	Co	58,5	Vanadium	V	51
Kohlenstoff (Carbo)	C	12	**Wasserstoff** (Hydrogen.)	H	1
Kupfer (Cuprum)	Cu	63	Wismut (Bismutum)	Bi	207,5
Lithium	Li	7	Wolfram	W	183,5
Magnesium	Mg	24	Yttrium	Y	89
Mangan	Mn	55	**Zink**	Zn	65
Molybdän	Mo	96	**Zinn** (Stannum)	Sn	117,5
Natrium	Na	23	Zirkonium	Zr	90,5

[1] Die Atomgewichte sind der Einfachheit wegen auf Ganze und Halbe der Einheit abgerundet.

8. Chemische Formeln und Gleichungen. Wollen wir jetzt mit Hilfe obiger Zeichen z. B. ausdrücken, daß sich 1 Atom (= 56 Gewichtsteile) Eisen mit 1 Atom (= 32 Gewichtsteilen) Schwefel zu Schwefeleisen verbindet, so schreiben wir einfach die Gleichung:

$$Fe + S = FeS.$$

Vor dem Erwärmen des Gemisches von Eisen und Schwefel sind die beiden Elemente nebeneinander und unverbunden vorhanden, demnach ihre Zeichen auf der linken Seite der Gleichung durch + getrennt; nach dem Erhitzen sind sie zu der Verbindung Schwefeleisen zusammengetreten, ihre Zeichen demgemäß auf der rechten Seite der Gleichung dicht aneinandergerückt. Das Schwefeleisen erhält so die chemische Formel FeS. Dieselbe drückt zweierlei aus: 1) daß die Verbindung aus den beiden Elementen Eisen und Schwefel besteht, 2) daß sie diese beiden Elemente in dem Verhältnisse von 56 zu 32 enthält.

Giebt man von einer Verbindung bloß an, aus welchen Elementen sie besteht, so drückt man damit die qualitative Zusammensetzung derselben aus; giebt man aber zugleich an, wieviel von jedem Elemente in einer bestimmten Menge der Verbindung enthalten ist, oder in welchem Verhältnisse die Elemente in der Verbindung vorhanden sind, so bezeichnet man damit die quantitative Zusammensetzung der betreffenden Verbindung. Nach dem Gesagten giebt die Formel FeS sowohl die qualitative als auch die quantitative Zusammensetzung des Schwefeleisens an.

Ganz ähnlich wie die Bildung des Schwefeleisens können wir die des Wassers durch eine chemische Gleichung darstellen. Es verbinden sich 2 Atome (= 2 Gewichtsteile) Wasserstoff mit 1 Atom (= 16 Gewichtsteilen) Sauerstoff, also:

$$HH + O = HHO,$$

oder kürzer: $$2H + O = H_2O.$$

Die Formel H_2O für das Wasser sagt uns wieder, 1) daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, und 2) daß es diese beiden Elemente im Gewichtsverhältnisse von 2 zu 16 enthält.

9. Molekül. Molekulargewicht. Wenn sich ein Atom, also ein nicht weiter teilbares, d. i. kleinstes Teilchen Eisen mit einem Atom oder kleinsten Teilchen Schwefel verbindet, so muß offenbar die dabei entstehende Menge von Schwefeleisen das kleinste Teilchen dieser Verbindung darstellen, welches für sich bestehen kann. Ebenso wird diejenige Menge von Wasser, welche bei der Vereinigung von einem Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff entsteht, das kleinste Teilchen von Wasser bilden, welches für sich existieren kann. Man bezeichnet nun die kleinste für sich bestehende

Menge oder das kleinste Teilchen einer chemischen Verbindung als das Molekül (Massenteilchen) derselben. Nach dem Gesagten stellt die Formel FeS ein Molekül Schwefeleisen, die Formel H_2O ein Molekül Wasser dar.

Addiert man die Gewichte der in dem Schwefeleisen, beziehungsweise im Wasser verbundenen Atome, so erhält man das (auf 1 Atom Wasserstoff als Einheit bezogene) Gewicht eines Moleküls Schwefeleisen, beziehungsweise Wasser; man nennt diese Zahl das Molekulargewicht der betreffenden Verbindung. Das Molekulargewicht des Schwefeleisens ist demnach $56 + 32 = 88$, dasjenige des Wassers $2 + 16 = 18$.

10. Chemische Verwandtschaft. Die Kraft der gegenseitigen Anziehung, welche die Vereinigung der chemischen Elemente bewirkt, nennt man Verwandtschaft oder Affinität derselben. Man spricht demnach von großer oder geringer Verwandtschaft, je nachdem ein Element sich leicht oder schwierig mit einem andern Elemente verbindet. So hat z. B. Wasserstoff eine große Verwandtschaft zu Sauerstoff, ebenso Eisen zu Sauerstoff und Schwefel, während die sogen. edlen Metalle, wie Gold und Silber, nur eine geringe Neigung zeigen, sich mit Sauerstoff zu vereinigen. Doch ist auch die Neigung derselben beiden Elemente, sich chemisch zu verbinden, nicht immer gleich groß, ihre Größe hängt noch von verschiedenen äußeren Umständen ab. Von Einfluß hierauf ist z. B., ob die beiden Elemente (oder eines derselben) fest, flüssig oder luftförmig sind, ferner die Verteilung derselben, endlich die Mitwirkung gewisser physikalischer Kräfte, wie Licht, Wärme und Elektricität.

Betrachten wir einige Umstände, welche auf die Neigung der Elemente, sich zu vereinigen, von Einfluß sind, etwas näher!

Vor allem muß eine innige Berührung der Körper, welche sich chemisch miteinander verbinden sollen, herbeigeführt werden. Deshalb wird eine Vereinigung derselben im flüssigen oder luftförmigen Zustande viel leichter erfolgen, als im festen, weil dabei die einzelnen ungleichartigen Teilchen zur unmittelbaren gegenseitigen Berührung gelangen. Häufig ist es auch hinreichend, wenn einer der beiden Körper flüssig ist. So verbindet sich das bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssige Quecksilber mit festem Schwefel beim bloßen Zusammenreiben der beiden Elemente in einer Reibschale zu schwarzem Schwefelquecksilber.

Auch der Grad der Verteilung eines Elementes ist von Einfluß auf seine Neigung, sich chemisch zu verbinden. Dies erklärt sich dadurch, daß, je kleiner die einzelnen Teilchen der aufeinander wirkenden Stoffe sind, um so größer auch die gesamte Oberfläche derselben ist, wodurch der eine Stoff dem andern um so mehr Angriffspunkte darbietet.

Von größtem Einfluß auf die Affinität sind Licht, Wärme und Elektricität. Sie können sowohl die Vereinigung als auch die Trennung der Elemente bewirken. Beispiele hierfür werden wir später kennen lernen. Nur hinsichtlich der Wärme sei hier noch folgendes bemerkt.

Die Wärme befördert, mäßig zugeführt, alle chemischen Verbindungsvorgänge. Anderseits giebt es jedoch für jede Verbindung eine bestimmte, höher gelegene Temperatur, bei welcher dieselbe wieder in ihre Elemente zerfällt. So haben wir Quecksilberoxyd durch starkes Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt, während das Quecksilber sich umgekehrt bei schwächerem Erhitzen in Sauerstoffgas mit demselben zu Quecksilberoxyd verbindet.

Vereinigen sich zwei Elemente, so wird auch Wärme erzeugt, jedoch bei verschiedenen Elementen in sehr verschiedenem Grade. Je größer die Verwandtschaft ist, welche zwischen den sich verbindenden Körpern herrscht, um so größer ist im allgemeinen auch die Menge der bei der Vereinigung sich entwickelnden Wärme. Bei der Verbindung von Eisen mit Schwefel beobachten wir ein lebhaftes Erglühen der Masse. Die meiste Wärme, zugleich mit Licht, entsteht bei den Verbrennungsvorgängen, welche, wie wir bald lernen werden, auf der Verbindung der betreffenden verbrennenden Körper mit dem (in der Luft enthaltenen) Sauerstoff beruhen.

Einteilung der Elemente.

Man teilte früher die chemischen Elemente allgemein ein in Metalle und Nichtmetalle (Metalloide). Als Nichtmetalle betrachtete man: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, zuweilen auch Antimon. Dabei gab man als wesentliche physikalische Merkmale der Metalle ihren eigentümlichen Glanz (Metallglanz), ihre Undurchsichtigkeit und ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität an, während diese Eigenschaften im allgemeinen den Nichtmetallen fehlen. Das Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität ist jedoch bei den einzelnen Metallen sehr verschieden. Andererseits ist der Kohlenstoff in Form von Graphit ein Leiter, in Form von Diamant ein Nichtleiter der Elektricität. Jod, Arsen und Tellur zeigen Metallglanz, und das Arsen ist vollkommen undurchsichtig zu nennen, während z. B. Gold, zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen, Licht mit grüner Farbe durchläßt.

Man hat ferner hervorgehoben, daß die Nichtmetalle mit Sauerstoff und Wasserstoff Verbindungen (die sogenannten Säuren) liefern, welche sich den entsprechenden Verbindungen der Metalle (den Basen) in chemischer Beziehung entgegengesetzt verhalten. Indes stimmen, wie wir später häufig bemerken werden, auch in diesem Punkte durchaus nicht alle Metalle überein, indem manche derselben nicht nur Basen, sondern auch Säuren zu bilden vermögen.

Da also die Einteilung in Metalle und Nichtmetalle nicht scharf durchzuführen ist, so teilt man jetzt fast allgemein die Elemente in anderer Weise und zwar in wirklich natürliche Gruppen ein, wobei die Glieder einer Gruppe entsprechende Affinitäts- und Verbindungsverhältnisse zeigen. Fast alle Elemente lassen sich zu solchen Gruppen zusammenstellen. — Wir werden im folgenden nach diesem Einteilungsprincip verfahren.

Die wichtigsten natürlichen Gruppen sind:

1) Wasserstoff (steht allein)	2) Fluor	3) Sauerstoff	4) Stickstoff	5) Kohlenstoff
	Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium
	Brom	Selen	Arsen	Titan
	Jod	Tellur	Antimon	Zinn
			Wismut	

6) Lithium	7) Calcium	8) Magnesium	9) Bor	10) Chrom
Natrium	Strontium	Zink	Aluminium	Mangan
Kalium	Barium	Cadmium		Eisen
Rubidium		Indium		Nickel
Cäsium				Kobalt

11) Kupfer	12) Silber	Palladium
Quecksilber	—	Rhodium
Blei	Gold	Ruthenium
	—	Iridium
	Platin	Osmium

I. Wasserstoff.

($H = 1.$)

Hydrogenium. Brennbare Luft. — Schon im 16. Jahrhundert von Paracelsus gekannt, aber erst 1781 von Cavendish und Watt als Bestandteil des Wassers nachgewiesen.

Vorkommen. Der Wasserstoff kommt nicht in unverbundenem Zustande in der Natur vor, in großer Menge findet er sich in Verbindung mit anderen Elementen. So bildet er mit Sauerstoff das Wasser, welches 11,11 % Wasserstoff enthält. Außerdem enthalten alle organischen Stoffe, pflanzliche sowohl wie tierische, Wasserstoff als wesentlichen Bestandteil.

Darstellung. Das Element wird stets aus Wasser oder aus einer sogenannten Säure, welche gleichfalls Wasserstoff enthält, gewonnen.

Zunächst kann man Wasser mit Hilfe des elektrischen Stromes in seine Bestandteile zerlegen (s. S. 7):

$$H_2O = 2H + O.$$

Das Wasserstoffgas sammelt sich hierbei am negativen, das Sauerstoffgas am positiven Pole an. Man bezeichnet eine solche Zerlegung einer chemischen Verbindung durch den elektrischen Strom als Elektrolyse.

Gewisse Metalle, zu welchen das Natrium gehört, haben die Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Wasser Wasserstoff abzuscheiden (s. S. 3). Die Einwirkung des Natriums auf Wasser wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$H_2O + Na = NaHO + H.$$

Das entstehende Natriumhydroxyd oder Natron NaHO kann gewissermaßen als Wasser betrachtet werden, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Natrium ersetzt ist.

Andere Metalle zersetzen das Wasser erst bei höherer Temperatur. Wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen (etwa über in einem Flinten-

lauf befindliche glühende Drehspäne) leitet, so wird Wasserstoff frei, indem sich das Eisen mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet, nach folgender Gleichung:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 8\,H.$$

Am zweckmäßigsten stellt man Wasserstoff dar, indem man gewisse Metalle (Zink, Eisen) in Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auflöst. Die Salzsäure HCl besteht aus einem Atom Chlor und einem Atom Wasserstoff. Bringt man eine wässerige Lösung dieser Säure mit Zink zusammen (Fig. 4), so entwickelt sich unter Aufbrausen Wasserstoff und es entsteht Chlorzink:

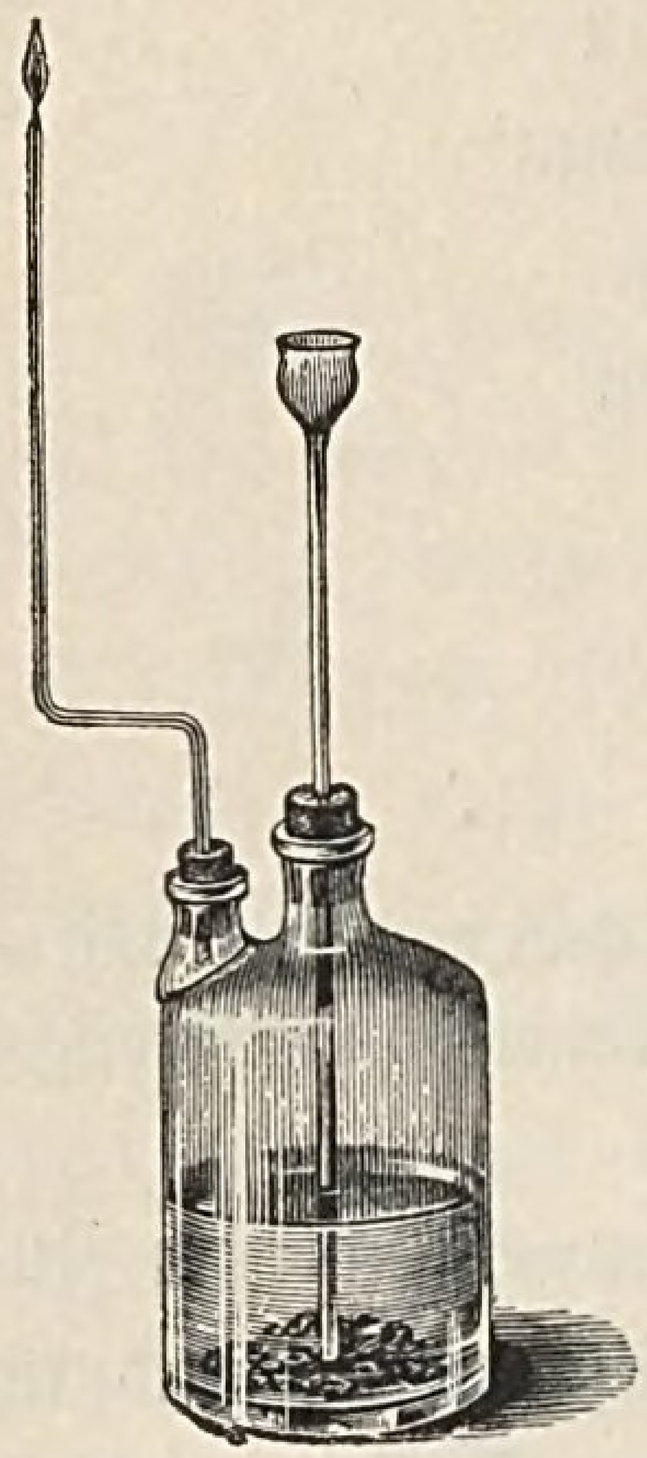


Fig. 4.

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H.$$

Das Gas kann man über Wasser auffangen oder aus einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre ausströmen lassen und anzünden (letzteres darf jedoch erst geschehen, nachdem die im Entwicklungsgefäße befindliche Luft verdrängt ist).

Wendet man Zink oder Eisen und verdünnte Schwefelsäure an, so bildet sich neben dem freiwerdenden Wasserstoff schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol) bezw. schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol):

$$Fe + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Eisenvitriol.}}{FeSO_4} + 2\,H.$$

Vergleicht man die Formeln der Schwefelsäure und des Eisenvitriols miteinander, so findet man, daß die letztere sich aus der erstern einfach dadurch ableiten läßt, daß darin zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Eisen ersetzt werden.

Der Eisen- oder Zinkvitriol und ebenso das oben entstandene Chlorzink können durch Abdampfen der nach der Entwicklung des Wasserstoffs zurückgebliebenen Flüssigkeit, in welcher sie aufgelöst sind, erhalten werden.

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches sich erst bei sehr niedriger Temperatur und unter sehr hohem Druck zur Flüssigkeit verdichtet. Sein specifisches Gewicht, bezogen auf die Luft als Einheit, beträgt 0,0692; Wasserstoff ist der leichteste Körper ($14^1/_2$mal so leicht als die Luft). Deshalb wird er zum Füllen von Luftballons verwendet. Die ersten, welche einen solchen Ballon herstellten, waren die Franzosen Charles und Gebrüder Robert (1783).

Der Wasserstoff zeigt große Verwandtschaft zu den Elementen Sauerstoff und Chlor, mit welchen er sich direkt unter Feuererscheinung vereinigt.

Die Flamme des in reinem Sauerstoff (oder in der atmosphärischen Luft) brennenden Wasserstoffs ist nur schwach leuchtend, besitzt jedoch eine sehr hohe Temperatur. In der Flamme des sogenannten Knallgasgebläses (Fig. 5), bei welchem Wasserstoff und Sauerstoff durch zwei getrennte Röhren bis zu der Stelle geleitet werden, wo sie sich vereinigen sollen, kann Platin, eines der am schwersten schmelzbaren Metalle, geschmolzen werden. Zündet man ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) an, so findet die Vereinigung der beiden Körper unter heftiger Explosion statt (daher Vorsicht notwendig bei dem Versuche, Fig. 4). Das Produkt der Verbrennung ist Wasserdampf (hält man ein kaltes Becherglas über die Flamme von trockenem, d. i. nicht mit Wasserdampf gemischtem Wasserstoff, so beschlagen sich die Wände desselben mit kleinen Wassertröpfchen). Zwei Atome Wasserstoff verbinden sich mit einem Atom Sauerstoff zu einem Molekül Wasser, oder zwei Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumina Wasserdampf. — Mit Chlorgas verbindet sich der Wasserstoff, wenn er vorher mit demselben gemischt wurde, unter Einwirkung des Sonnenlichtes direkt zu Salzsäuregas, welcher Vorgang von einer Explosion begleitet ist. Dabei vereinigt sich ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor zu einem Molekül Salzsäure, oder ein Volumen Wasserstoff mit einem Volumen Chlorgas zu zwei Volumina gasförmiger Salzsäure. Auch mit anderen Elementen verbindet sich der Wasserstoff unter Umständen auf direktem Wege, so mit Schwefel zu Schwefelwasserstoff (H_2S), oder nur auf indirektem, wie mit Stickstoff zu Ammoniak (H_3N). Das Nähere über alle hier genannten Verbindungen siehe bei den betreffenden Elementen.

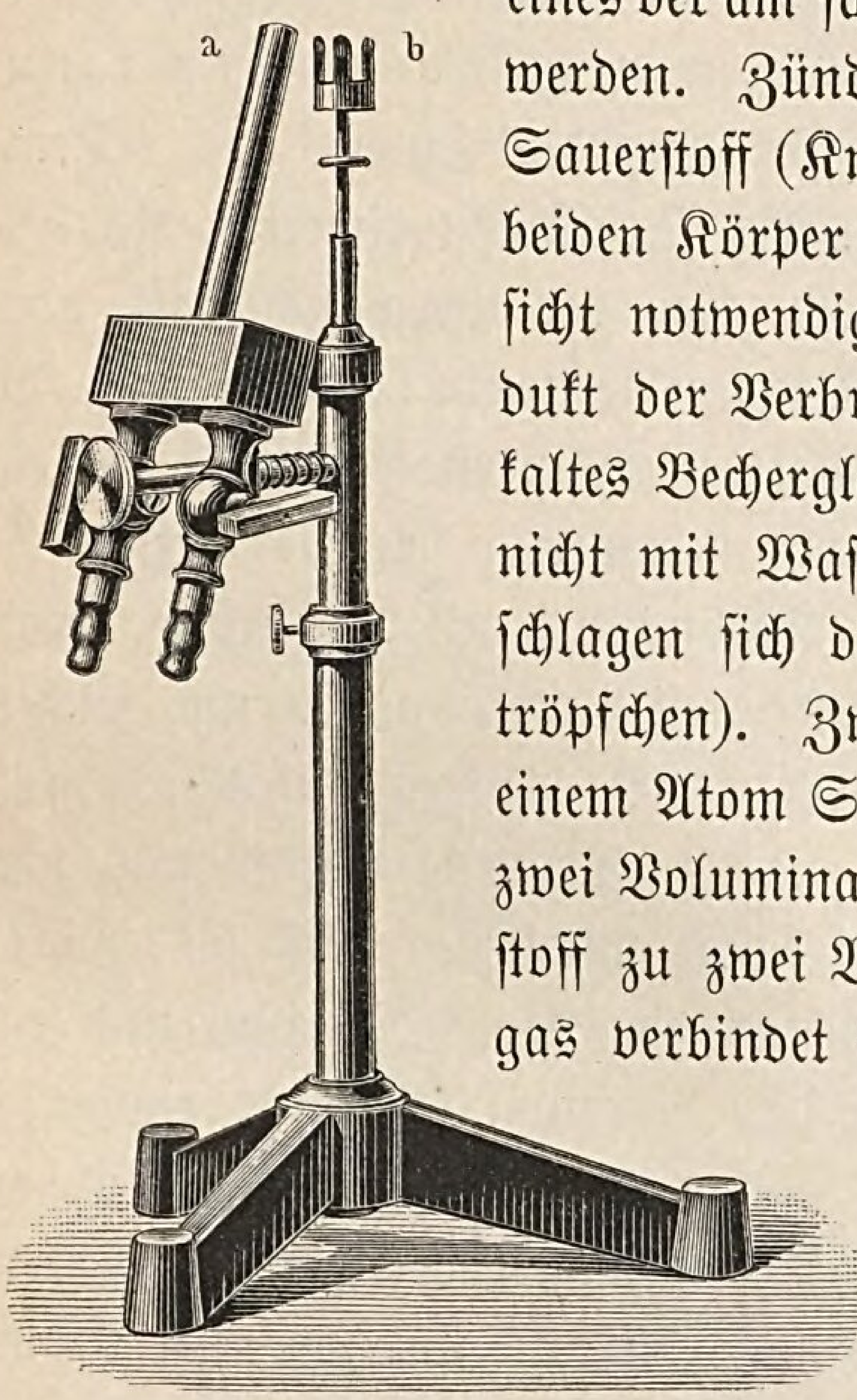


Fig. 5.

Wertigkeit oder Valenz der Elemente.

Wir haben bereits gesehen, daß sich ein Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff zu Salzsäure (HCl), ein Atom Sauerstoff hingegen mit zwei Atomen Wasserstoff zu Wasser (H_2O) vereinigt. Wir können deshalb sagen: Das Sauerstoffatom hat die Fähigkeit, doppelt so viel Wasserstoffatome zu

binden, als das Chloratom, zumal man von Chlor keine weitere Wasserstoffverbindung kennt. Der Stickstoff bildet mit Wasserstoff eine Verbindung, das Ammoniak (H_3N), welches auf ein Atom Stickstoff drei Atome Wasserstoff enthält; ein Atom Kohlenstoff vereinigt sich mit vier Atomen Wasserstoff zu Sumpfgas (H_4C).

Man drückt nun durch die Anzahl der Wasserstoffatome, mit welchen sich ein Atom eines Elementes verbinden kann, die sogenannte Wertigkeit oder Valenz des letztern aus. Demnach ist Chlor einwertig, Sauerstoff zweiwertig, Stickstoff dreiwertig, Kohlenstoff vierwertig. Die Wertigkeit ist wohl von der Verwandtschaft oder Affinität der Elemente zu unterscheiden. Denn es kann ein Element A (z. B. Stickstoff) eine viel geringere Verwandtschaft zu Wasserstoff haben, als ein Element B (z. B. Chlor), und dabei doch mehrwertig sein als dieses.

Da man von vielen Elementen keine Verbindung mit Wasserstoff kennt, so benutzt man zur Ermittelung ihrer Wertigkeit Verbindungen mit solchen Elementen (Chlor, Sauerstoff), deren Wertigkeit bezogen auf Wasserstoff man direkt bestimmen kann. So kennt man z. B. keine Verbindung von Natrium mit Wasserstoff, wohl aber eine solche mit Chlor, und da letzteres Element einwertig ist und das Chlornatrium ein Atom Natrium und ein Atom Chlor enthält, so muß man auch das Natrium selbst als einwertig betrachten. Ein Atom Zink verbindet sich mit zwei Atomen Chlor zu Chlorzink, deshalb rechnet man das Zink zu den zweiwertigen Elementen.

Von der Wertigkeit eines Elementes hängt es auch ab, wie viele Atome Wasserstoff (oder eines andern Elementes) durch ein Atom desselben in einer Verbindung vertreten oder ersetzt werden können. So haben wir schon früher gehört, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Wasser ein Atom desselben auch nur ein Atom Wasserstoff verdrängt und ersetzt, wodurch Natriumhydroxyd NaHO entsteht. Ein Atom des zweiwertigen Eisens hingegen ersetzt in der Schwefelsäure H_2SO_4 zwei Atome Wasserstoff unter Bildung von Eisenvitriol $FeSO_4$. Derartige Vorgänge können uns demnach ebenfalls Aufschluß über die Wertigkeit eines Elementes geben.

Im folgenden sind die Seite 10 aufgeführten Elemente nach ihrer Wertigkeit gruppiert:

a) einwertige.

Wasserstoff	Brom	Natrium	Cäsium
Fluor	Jod	Kalium	Thallium
Chlor	Lithium	Rubidium	Silber.

b) zweiwertige.

Sauerstoff	Calcium	Zink	Nickel	Eisen
Schwefel	Strontium	Cadmium	Kobalt	Blei
Selen	Barium	Indium	Chrom	Kupfer
Tellur	Magnesium	Beryllium	Mangan	Quecksilber.

c) dreiwertige.

Stickstoff	Wismut	Aluminium	Erbium
Phosphor	Vanadium	Cerium	Gallium
Arsen	Bor	Yttrium	Gold.
Antimon			

d) vierwertige.

Kohlenstoff	Zinn	Wolfram	Palladium	Osmium
Silicium	Zirkonium	Uran	Rhodium	Iridium.
Titan	Thorium	Platin	Ruthenium	

e) fünfwertige.

Niobium
Tantal.

f) sechswertig.

Molybdän.

Man bezeichnet die Wertigkeit eines Elementes dadurch, daß man die betreffende (römische) Zahl über das Symbol desselben setzt, z. B. $\overset{I}{Cl}$, $\overset{II}{O}$, $\overset{III}{N}$, $\overset{IV}{C}$.

II. Sauerstoffgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.			
16	Sauerstoff O	Wasser H_2O	Ozon $O \cdot O_2$	—	Kaliumoxyd K_2O
32	Schwefel S	Schwefelwasserstoff H_2S	Schwefligsäure-Anhydrid SO_2	Schwefelsäure-Anhydrid SO_3	Schwefelkalium K_2S
79	Selen Se	Selenwasserstoff H_2Se	Selenigsäure-Anhydrid SeO_2	—	Selenkalium K_2Se
125	Tellur Te	Tellurwasserstoff H_2Te	Tellurigsäure-Anhydrid TeO_2	Tellursäure-Anhydrid TeO_3	Tellurkalium K_2Te

Entsprechende eigentliche Säuren.

Schweflige Säure H_2SO_3.	Schwefelsäure H_2SO_4.
Selenige Säure H_2SeO_3.	Selensäure H_2SeO_4.
Tellurige Säure H_2TeO_3.	Tellursäure H_2TeO_4.

Die Sauerstoffgruppe ist namentlich durch analog (entsprechend) zusammengesetzte Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen ihrer Glieder charakterisiert; dabei kann man das Ozon $O_3 = O \cdot O_2$ als eine Sauerstoffverbindung des Sauer-

stoffes selbst betrachten. Die Affinität von Sauerstoff zu Wasserstoff ist am größten, doch vereinigen sich auch Schwefel und Selen unter Umständen direkt mit Wasserstoff. Da die Elemente dieser Gruppe zweiwertig sind, so enthalten die Moleküle ihrer Wasserstoffverbindungen, in welchen sie mit einem Atom vertreten sind, zwei Atome Wasserstoff. Letzterer kann in diesen Verbindungen teilweise oder ganz durch ein Metall ersetzt werden (Beispiele: NaHO Natriumhydroxyd, Na_2O Natriumoxyd, CuS Schwefelkupfer). Auch auf direktem Wege verbinden sich insbesondere Sauerstoff und Schwefel leicht mit den Metallen. — Schwefel, Selen und Tellur verbrennen an der Luft erhitzt zu den Säure-Anhydriden SO_2, SeO_2, TeO_2, welche durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in SO_3 und TeO_3 übergehen können, während eine Verbindung SeO_3 bis jetzt nicht bekannt ist. Mit den Elementen des Wassers liefern diese Verbindungen zwei Reihen von eigentlichen Säuren (siehe oben). Die Salze (s. S. 33) einer jeden Reihe sind, falls sie dasselbe Metall enthalten, häufig untereinander isomorph, d. h. sie zeigen dieselbe Krystallform.

Die Verwandtschaft zum Sauerstoff ist beim Schwefel am größten, indem schweflige Säure die selenige Säure unter Entziehung von Sauerstoff in Selen, die tellurige Säure in Tellur überführt (reduziert).

Die Glieder der Sauerstoffgruppe zeigen verhältnismäßig geringe Verwandtschaft zu den Gliedern der Chlorgruppe.

Sauerstoff, Schwefel und Selen zeichnen sich durch die Bildung sogenannter allotroper Modifikationen aus, in welchen sie mit wesentlich verschiedenen physikalischen (teilweise auch chemischen) Eigenschaften begabt auftreten. — Das Mittel aus den Atomgewichten von Schwefel und Tellur ist fast genau gleich dem Atomgewichte des Selens, welches Element auch nach seinen physikalischen Eigenschaften in der Mitte zwischen Schwefel und Tellur steht.

Sauerstoff.

(O = 16.)

Oxygenium. Feuerluft. Lebensluft. — Wurde 1774 fast gleichzeitig von Scheele und Priestley als Bestandteil der atmosphärischen Luft entdeckt und von ersterem aus Braunstein, von letzterem aus Quecksilberoxyd rein dargestellt. Lavoisier erkannte 1775 seine Bedeutung für den Verbrennungsprozeß.

Vorkommen. Der Sauerstoff findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft, welche ein mechanisches Gemenge von etwa $\frac{1}{5}$ Sauerstoff (21 % dem Volumen und 23 % dem Gewichte nach) und $\frac{4}{5}$ Stickstoff ist, daneben noch eine geringe Menge (etwa 0,04 %) Kohlensäure-Anhydrid und schwankende Mengen Wasserdampf enthält. Mit Wasserstoff verbunden kommt der Sauerstoff im Wasser, mit Wasserstoff, Kohlenstoff und häufig Stickstoff vereinigt in den meisten organischen Substanzen vor. Auch bildet er einen wesentlichen Bestandteil der meisten Mineralien und Gesteine; man nimmt an, daß er etwa $\frac{1}{3}$ des Gewichtes der ganzen Erde ausmache.

Darstellung. Man stellt den Sauerstoff meist dar 1) aus Wasser oder gewissen Metalloxyden (Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff), 2) aus gewissen Salzen, z. B. chlorsaurem Kali.

Wasser, durch den elektrischen Strom zerlegt, liefert am positiven Pol Sauerstoff. Quecksilberoxyd zerfällt beim Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff (s. S. 6):

$$HgO = Hg + O.$$

Manganüberoxyd (Braunstein) MnO_2 für sich oder mit Schwefelsäure erhitzt giebt beträchtliche Mengen Sauerstoff ab nach den Gleichungen:

$$1)\ 3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O.$$

Manganoxyduloxyd.

$$2)\ MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

schwefels. Manganoxydul.

Am bequemsten und reichlichsten erhält man Sauerstoff durch Erhitzen von chlorsaurem Kali $KClO_3$ (gemischt mit etwas Braunstein), Fig. 6, nach der Gleichung:

$$KClO_3 = KCl + 3\,O.$$

Chlorkalium.

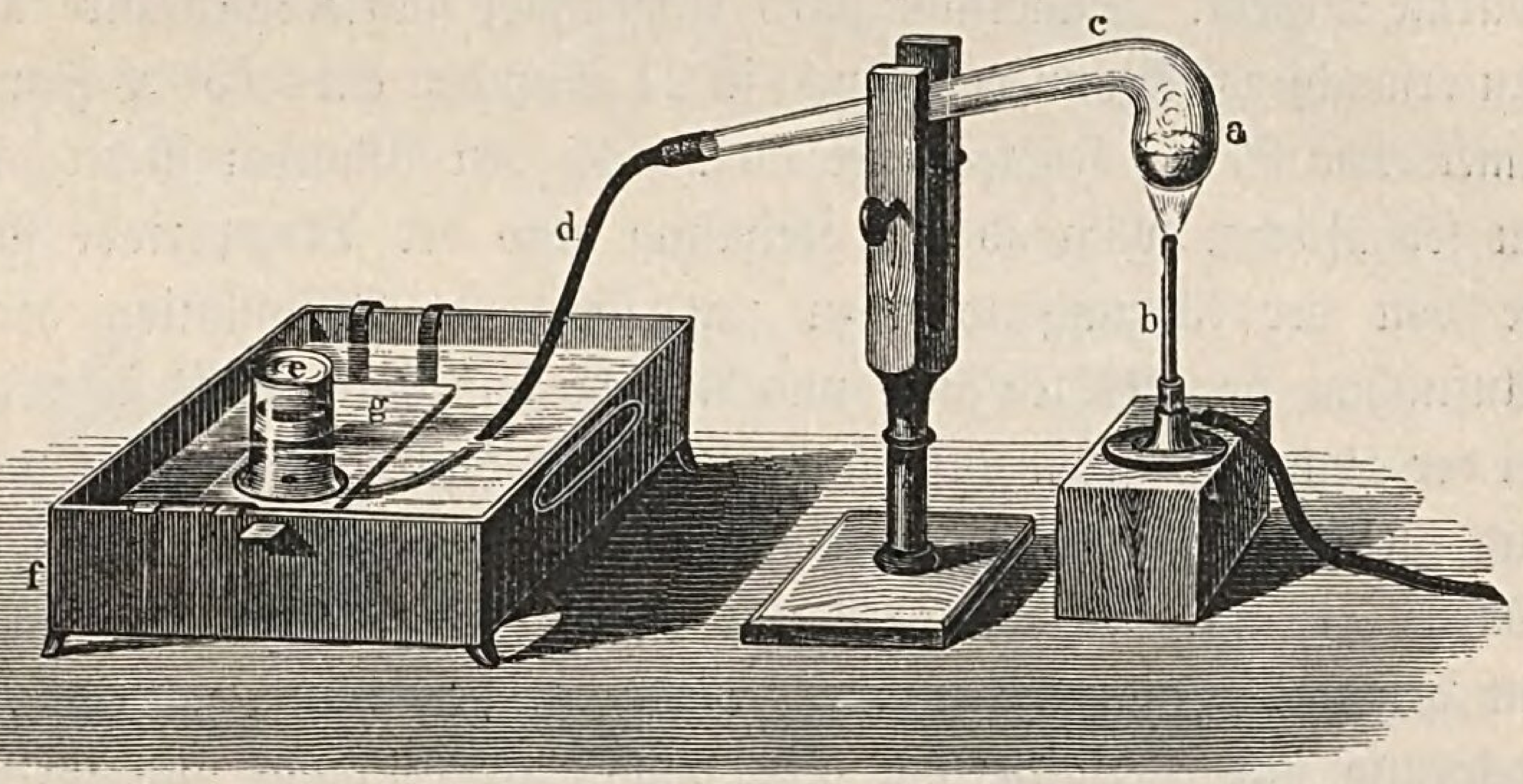


Fig. 6.

Man kann auch aus der atmosphärischen Luft ziemlich reinen Sauerstoff gewinnen, indem man dieselbe unter starkem Druck in Wasser löst, hierauf durch geringern Druck daraus wieder frei macht und dieses Verfahren wiederholt. Es löst sich dabei der Sauerstoff etwas mehr auf als der Stickstoff, weshalb der Gehalt an ersterem in der aus dem Wasser wieder ausgetriebenen Luft stetig zunimmt.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, läßt sich erst durch sehr hohen Druck und große Kälte zur Flüssigkeit verdichten. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,1056. Er ist nicht brennbar, unterhält aber die Verbrennung; die gewöhnlichen, in der atmosphärischen Luft stattfindenden Verbrennungserscheinungen beruhen sämtlich auf der Verbindung der verbrennenden Körper mit Sauerstoff (Beispiele: Wasserstoff verbrennt zu Wasser, Schwefel zu Schwefligsäure-Anhydrid, Phosphor zu Phosphorsäure-Anhydrid, Kohlenstoff zu Kohlen-

säure-Anhydrid). Die Verbrennung ist also an die Gegenwart von Sauerstoff geknüpft und findet in reinem Sauerstoff weit lebhafter (unter stärkerer Licht- und Wärme-Entwickelung) statt, als in der atmosphärischen Luft. Eisendraht verbrennt in Sauerstoffgas unter Funkensprühen, Schwefel mit schöner blauer Flamme, Phosphor mit blendendem Lichte. Den Vorgang der Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff nennt man Oxydation, das Produkt derselben ein Oxyd. Von dem betreffenden Elemente sagt man, es sei oxydiert. Wird dem Oxyde der Sauerstoff wieder entzogen, so bezeichnet man dies im Gegensatze zur Oxydation als Reduktion (reduzieren).

Häufig geht ein Element mehrere Verbindungen mit Sauerstoff ein. Dann bezeichnet man diejenige, welche am wenigsten Sauerstoff enthält, als Oxydul, die folgende als Oxyd, die sauerstoffreichsten als Überoxyd (Superoxyd) und entsprechenden Falles als Säure.

Ebenso wie die Verbrennung, kann die Atmung der Tiere und Pflanzen nur bei Gegenwart von Sauerstoff stattfinden. Dieselbe beruht auf einem langsam verlaufenden Verbrennungs- oder Oxydationsprozeß, bei welchem Wärme entsteht. Sauerstoff wird eingeatmet und Kohlensäure ausgeatmet. Ein erwachsener Mann verbraucht in 24 Stunden etwa 750 g Sauerstoff und atmet etwa 870 g Kohlensäure aus. Bei den Pflanzen findet die Atmung am lebhaftesten während der Keimung und der Blüteperiode statt. Über die von der Atmung wohl zu unterscheidende Assimilation der Pflanzen (Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Sauerstoff) siehe das Nähere bei der atmosphärischen Luft und der Kohlensäure. Verwesung und Fäulnis sind gleichfalls Vorgänge einer langsamen Verbrennung; auch hierbei wird Wärme erzeugt. Der Sauerstoff der Luft trägt durch sein Bestreben, sich mit gewissen Bestandteilen der Gesteine zu verbinden, wesentlich zu deren Lockerung und Verwitterung und damit zur Bildung und fortschreitenden Veränderung der Ackererde bei.

Verbindungen. Von den zahlreichen Verbindungen des Sauerstoffes besprechen wir an dieser Stelle eingehend nur die wichtigste und verbreitetste, das

Wasser H_2O.

Dasselbe bedeckt ungefähr drei Viertel der Erdoberfläche und ist außerdem in der festen Erdrinde weit verbreitet. Der Tierkörper besteht zu etwa $\frac{7}{10}$, der Pflanzenkörper oft bis zu $\frac{9}{10}$ aus Wasser.

Beim Abkühlen zieht sich das Wasser zusammen, bis es bei + 4° C. seine größte Dichtigkeit erreicht hat; unter 4° dehnt es sich wieder aus und vergrößert sein Volumen stark beim Gefrieren, welches bei 0° eintritt. Hierdurch lockert es den Boden und die Gesteine, in deren Spalten es eingedrungen ist, wodurch die Verwitterung derselben befördert wird. Eis

ist leichter als Wasser (specifisches Gewicht etwa 0,9) und schwimmt auf demselben. Bei 100° C. und einem Luftdruck von 760 mm siedet das Wasser, verdunstet jedoch bei jeder Temperatur, weshalb die Luft stets Wasserdampf enthält. Große Mengen von Wasser verdunsten durch die Blätter der Pflanzen, auch der Tierkörper giebt fortwährend durch Lungen und Haut Wasserdampf ab. Der Wasserdampf verdichtet sich beim Abkühlen zu Wasserdunst (Nebel, Wolken), schließlich zu Tropfen (Tau, Regen). Bei stärkerer Erkaltung bildet sich aus Wasserdampf Reif oder Schnee. Die Entstehung des Hagels ist noch nicht vollständig aufgeklärt, jedenfalls ist sie an die Mitwirkung der Elektricität gebunden. Das feste Wasser (Eis, Schnee, Reif) krystallisiert im hexagonalen Krystallsystem; einzelne Krystalle zeigen die Form sechsseitiger Säulen. Auch die Schneesterne sind nach der Sechszahl (seltener Dreizahl) gebaut (Fig. 7). Eis und Schnee sind, wie das flüssige Wasser, schlechte Wärmeleiter und dadurch im stande, die Saaten vor dem Erfrieren zu schützen. Beim Schmelzen derselben wird eine beträchtliche Menge Wärme gebunden. Das Wasser hat von allen Körpern die größte Wärmekapacität oder specifische Wärme; dieselbe ist etwa fünfmal so groß als die der gewöhnlichen Gesteine. Deshalb ist das Wasser im stande, viel Wärme an den Boden und die Pflanzen abzugeben.

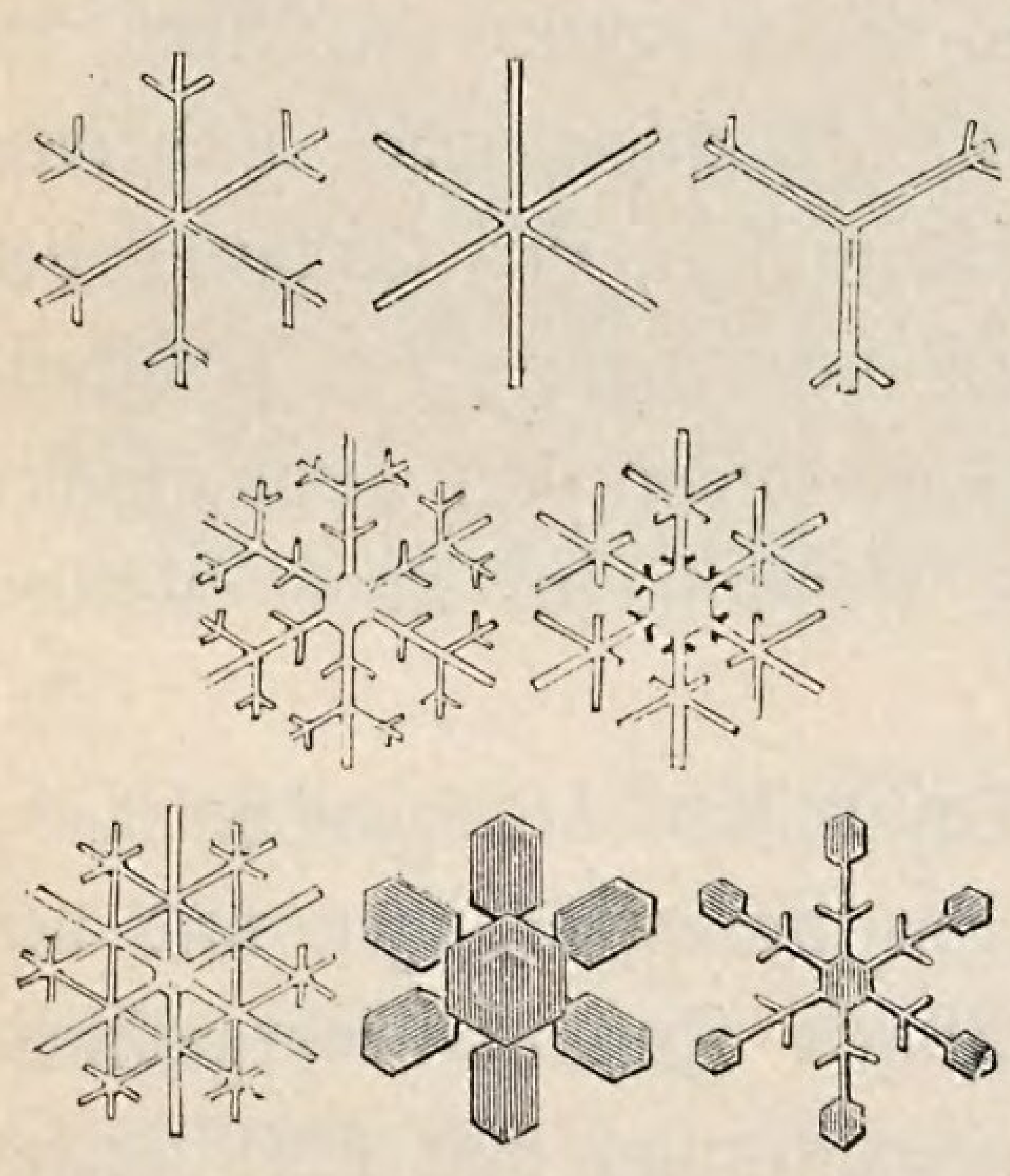


Fig. 7.

Chemisch reines, d. h. von allen Beimengungen befreites Wasser ist geruch-, geschmack- und in dünnen Schichten farblos, in dickeren Schichten erscheint es (ebenso wie das Eis) blau. Da das Wasser die Eigenschaft hat, viele gasförmige und feste Körper aufzulösen, so enthält das mit der Luft und dem Boden in Berührung gekommene Quell- oder Brunnenwasser mancherlei fremde Bestandteile, wie Kohlensäure, kohlensauren und schwefelsauren Kalk, kohlensaure und schwefelsaure Magnesia u. s. w.; man nennt das an solchen Stoffen, namentlich an kohlensaurem Kalk reiche Wasser hart. Hartes Wasser hinterläßt beim Verdampfen einen bedeutenden Rückstand (Kesselstein). Schnee- und Regenwasser, welche nur geringe Beimengungen enthalten, werden als weich bezeichnet. Wasser, welches gewisse Stoffe (Kohlensäure, gewisse Salze) aufgelöst enthält, vermag oft von anderen Stoffen mehr zu lösen, als reines Wasser. Diese Eigenschaft ist von Bedeutung für die lösende Wirkung, welche das Wasser auf gewisse im Boden enthaltene Pflanzennährstoffe ausübt.

Schädlich für die Gesundheit ist der Genuß von Wasser, welches organische, in Zersetzung begriffene Stoffe beigemengt enthält (fauliges Wasser). Trübes oder fauliges Wasser kann durch Filtrieren durch abwechselnde Schichten von Holzkohle und Sand gereinigt und genießbar gemacht werden.

Das Wasser löst feste Körper (Salze, Zucker u. s. w.) bei höherer Temperatur in größerer Menge auf als bei niedriger, umgekehrt lösen sich Gase in der Kälte (und unter starkem Druck) besser als in der Wärme (und unter schwachem Druck). Löst man so viel eines Salzes, z. B. von Salpeter, in heißem Wasser auf, als das Wasser bei der betreffenden Temperatur aufzunehmen vermag, und läßt hierauf die (gesättigte) Lösung erkalten, so scheidet sich ein Teil des Salzes, welcher der nun niedrigern Temperatur entsprechend im Überschuß vorhanden ist, in Form von Krystallen wieder aus. Häufig verbindet sich das Salz hierbei mit einer bestimmten Menge — ein Molekül des Salzes mit einem oder mehreren Molekülen — Wasser, welches, da es gewissermaßen zur Bildung der Krystalle notwendig ist, Krystallwasser genannt wird. Das Krystallwasser ist nur lose gebunden, meist entweicht es wieder bei gewöhnlicher oder nicht zu hoher Temperatur, wodurch die Krystalle zu einem Pulver zerfallen (verwittern).

Ganz reines Wasser erhält man durch Destillation des gewöhnlichen. Hierbei wird das Wasser durch Erhitzen in den dampfförmigen und der Dampf durch Abkühlung wieder in den flüssigen Zustand übergeführt. Fig. 8 stellt einen Apparat dar, welcher zur Gewinnung von destilliertem Wasser im großen angewandt wird.

Wie schon mehrfach erwähnt, wird das Wasser durch den elektrischen Strom in seine Bestandteile zerlegt, wobei auf 2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff frei wird. Umgekehrt vereinigen sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff beim Entzünden oder Hindurchschlagen des elektrischen Funkens zu Wasser, welches im dampfförmigen Zustande 2 Vol. ausmacht; es findet also hierbei eine Verdichtung statt.

Auch die Einwirkung des Metalles Natrium auf Wasser haben wir schon wiederholt erwähnt und gesehen, daß dabei 1 Atom Wasserstoff aus dem Molekül des Wassers verdrängt und durch 1 (gleichfalls einwertiges) Atom Natrium ersetzt wird. Das entstehende Produkt, Natriumhydroxyd, besteht demnach, wie auch der Name andeutet, aus Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff. Seine wässerige Lösung hat die Eigenschaft, rote Lackmustinktur blau, und gelbe Curcumatinktur braun zu färben. Derartige Verbindungen (Hydroxyde), welche im allgemeinen aus einem Metall, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, bezeichnet man als Basen. Eine

Basis ist z. B. auch der gelöschte Kalk (Calciumhydroxyd) von der Formel CaH_2O_2; sein Molekül kann gleichsam als ein doppeltes Molekül Wasser (H_4O_2) betrachtet werden, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch ein 2wertiges Calciumatom ersetzt sind. Ein weiteres wichtiges Merkmal der Basen werden wir später kennen lernen.

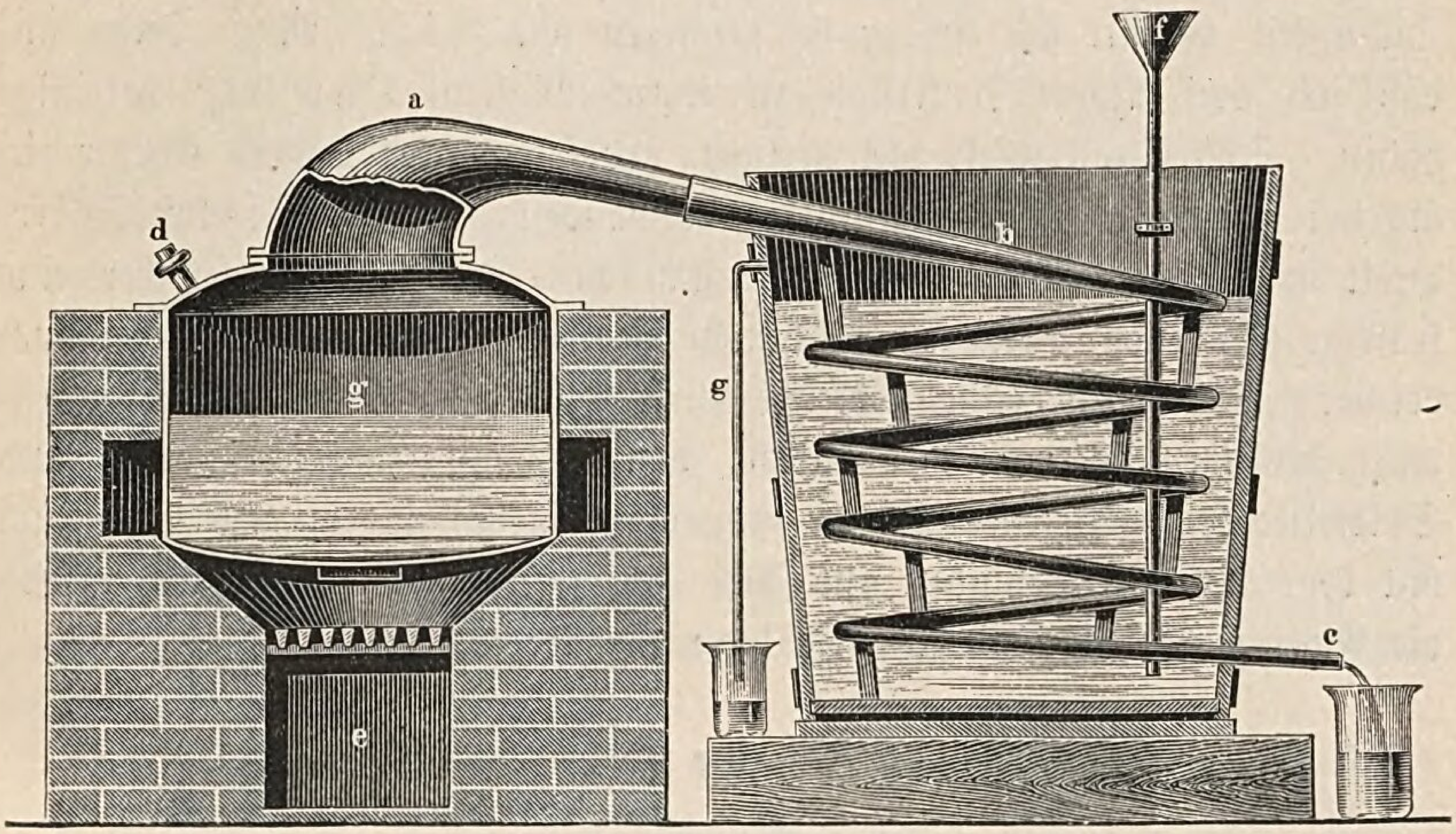


Fig. 8.

Außer dem Wasser kennt man noch eine andere Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs, genannt Wasserstoffsuperoxyd, von der Formel H_2O_2, welche jedoch nicht fertig gebildet in der Natur vorkommt. Man erhält dieselbe, wenn man verdünnte Schwefelsäure auf Bariumsuperoxyd einwirken läßt:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Bariumsuperoxyd schwefelſ. Baryt.

Wasserstoffsuperoxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,45 specifischem Gewicht, eigentümlichem Geruch und ätzender Wirkung auf die Haut. Sie zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen leicht in Wasser und Sauerstoff und wirkt infolgedessen auf andere Körper stark oxydierend und auf Farbstoffe bleichend.

Ozon.

Läßt man den elektrischen Funken durch atmosphärische Luft oder Sauerstoff schlagen, so nimmt man einen eigentümlichen Geruch (elektrischen Geruch) wahr, welcher von einer allotropen Modifikation (siehe S. 20) des Sauerstoffs herrührt, die unter der Einwirkung der elektrischen Ausgleichung entstanden ist und Ozon (ὄζειν, riechen) genannt wird. Um Ozon in etwas größerer Menge zu erhalten, muß man in einem geschlossenen Raume den

elektrischen Funken längere Zeit überspringen lassen. Bringt man einige Phosphorstangen in eine geräumige Flasche, gießt lauwarmes Wasser hinein, bis die Stangen zur Hälfte davon bedeckt sind, und schließt die Öffnung der Flasche mit einer Glasplatte, so ist die Luft nach einiger Zeit gleichfalls stark ozonhaltig. Das Ozon ist gleichsam verdichteter Sauerstoff, seine Dichtigkeit verhält sich zu der des letzteren wie 3 : 2. Man nimmt an, daß sich drei Atome Sauerstoff zu einem Molekül Ozon (O_3) vereinigt haben. Das Ozon wirkt viel heftiger oxydierend auf andere Körper ein als der gewöhnliche Sauerstoff. Es verwandelt die Metalle, selbst Silber, direkt in Oxyde. Auch besitzt es organischen Farbstoffen gegenüber eine kräftige bleichende Wirkung; Lackmuspapier wird dadurch gebleicht, auch bei der gewöhnlichen Leinwandbleiche wirkt Ozon. Man erkennt die Gegenwart desselben in der Luft daran, daß ein mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister bestrichenes Papier sich blau färbt, indem das Ozon sich mit dem Kalium verbindet und das Jod frei macht, welches seinerseits die Eigenschaft hat, Stärkekleister blau zu färben.

Schwefel.

(S = 32.)

Sulphur. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich ziemlich häufig frei (gediegen) im Kalk, Mergel und Gips, insbesondere tritt er in vulkanischen Gegenden auf, und zwar rein und in deutlichen Krystallen (Pyramiden des rhombischen Krystallsystems) oder innig gemengt mit erdigen Massen. Den meisten Schwefel liefert Sicilien. In weit größerer Menge und viel verbreiteter kommt er vor in Verbindung mit Metallen in den sogenannten Schwefelmetallen (z. B. Schwefelkies FeS_2, Bleiglanz PbS, Zinkblende ZnS), sowie als Bestandteil schwefelsaurer Salze (z. B. Gips $CaSO_4 + 2H_2O$, Schwerspat $BaSO_4$). Als pulveriger Absatz aus sogenannten Schwefelquellen findet er sich z. B. zu Aachen. In den Pflanzen und Tieren spielen schwefelhaltige organische Verbindungen eine wichtige Rolle; dahin gehören namentlich die Eiweißstoffe, der Stoff des Horns und der Haare, ferner gewisse flüchtige scharfriechende Öle (im Senf, Knoblauch, Meerrettig, der Zwiebel).

Darstellung. Der meiste Schwefel wird auf Sicilien durch Ausschmelzen oder Destillieren der mit Schwefel gemengten Erde oder des schwefelführenden Gesteins gewonnen. Jedoch erhält man auch Schwefel durch Erhitzen von Schwefelkies in geschlossenen Röhren und Einleiten der Dämpfe in Wasser ($FeS_2 = FeS + S$). Der gewonnene sogenannte Roh-

schwefel wird zur Reinigung nochmals destilliert, wobei man die Dämpfe in kalte Räume leitet, an deren Wänden sie sich in Form eines feinen Pulvers (Schwefelblumen) ansetzen. Allmählich erwärmen sich die Wände so stark, daß der Schwefel schmilzt und sich am Boden der Verdichtungsräume ansammelt. Man gießt den flüssigen Schwefel in benetzte hölzerne Formen und erhält so den bekannten Stangenschwefel.

Eigenschaften. Der Schwefel ist ein fester, gelber Körper, in Krystallen durchsichtig bis durchscheinend, spröde. Specifisches Gewicht = 2,05. Er ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektricität und wird durch Reiben stark elektrisch. Bei 112° C. schmilzt er zu einer dünnen gelben Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen wird er dickflüssig und dunkelrotbraun, bei 220° fast schwarz, steif und zähe, dann wieder flüssiger, bis er bei 400° siedet und sich in braunroten Dampf verwandelt. Der Schwefel kann wie Wasser destilliert werden. Sein Dampf verdichtet sich, wenn er in die kalte Luft tritt, zu Schwefelblumen. An der Luft auf 260° erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit bläulicher Flamme zu stechend riechendem Schwefligsäure-Anhydrid.

Der Schwefel ist unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkohlenstoff; beim Verdunsten der Lösung scheidet er sich in Form von rhombischen Pyramiden (übereinstimmend mit den in der Natur vorkommenden Schwefelkrystallen) aus. Anders gestaltete Krystalle erhält man, wenn man Schwefel in einem Tiegel schmilzt und hierauf so weit erkalten läßt, bis sich an der Oberfläche eine feste Decke gebildet hat. Diese durchstößt man und gießt den noch flüssigen Schwefel aus. Die Innenwand des Tiegels zeigt sich dann mit dichtgedrängten, nadelförmigen Krystallen besetzt, welche die Gestalt eines monoklinen (schiefen rhombischen) Prismas besitzen. Wegen der Eigenschaft, in zwei wesentlich verschiedenen Formen zu krystallisieren, bezeichnet man den Schwefel als dimorph (zweigestaltig).

Wird über 220° erhitzter Schwefel schnell abgekühlt, indem man ihn in kaltes Wasser gießt, so bildet er eine braune durchsichtige Masse, welche amorph (nicht krystallisiert) und knetbar ist, sich nicht in Schwefelkohlenstoff löst und erst allmählich wieder in den gewöhnlichen, spröden Schwefel übergeht. Wenn Schwefel aus der wässerigen Lösung gewisser Verbindungen, z. B. von Schwefelkalium, durch Zusatz einer Säure (Schwefel- oder Salzsäure) abgeschieden wird, so bildet er ein zartes, weißes Pulver (Schwefelmilch).

Der Schwefel findet Anwendung zur Herstellung von Zündhölzern, zur Fabrikation des Schießpulvers, zum Ausschwefeln von Fässern, in der Landwirtschaft zur Vertilgung von Pilzen. Zur Beseitigung der Traubenkrankheit bestaubt man die Blätter und Beeren mit Schwefelblumen.

Verbindungen. Von den sehr zahlreichen Verbindungen des Schwefels besprechen wir an dieser Stelle nur: Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure-Anhydrid, Schwefelsäure und Schwefelsäure-Anhydrid, unterschweflige Säure.

Schwefelwasserstoff H_2S

findet sich in den von Vulkanen ausgestoßenen Gasen, gelöst in den sogen. Schwefelquellen (z. B. in Aachen); er bildet sich stets beim Faulen schwefelhaltiger organischer Substanzen (in Kloaken, auf Düngerstätten).

Man stellt Schwefelwasserstoff dar, indem man in einer Gasentwickelungsflasche (s. Fig. 4) Schwefeleisen FeS mit verdünnter Schwefelsäure übergießt:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Während sich Schwefel und Wasserstoff, wenn beide Elemente im freien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur zusammentreffen, nicht miteinander vereinigen, findet die Vereinigung leicht statt, wenn sie in demselben Augenblicke zusammenkommen, wo sie aus einer anderen Verbindung frei werden. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefeleisen tritt das Eisen des letztern an die Stelle des Wasserstoffs der erstern, wodurch also Schwefel und Wasserstoff zugleich frei werden. Beide zeigen nun ein gesteigertes Bestreben, sich zu verbinden, wobei Schwefelwasserstoff H_2S entsteht. In derselben Weise zeigen überhaupt manchmal zwei Elemente in dem Augenblick, wo eines oder beide aus einer Verbindung ausgeschieden werden, größere Verwandtschaft zu einander, als wenn sie im freien Zustande zusammengebracht werden.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern (in welchen er sich gleichfalls bildet) riechendes Gas, welches beim Einatmen giftig wirkt. Durch starken Druck läßt es sich zur Flüssigkeit verdichten. Ein Vol. kaltes Wasser löst etwa $2\frac{1}{2}$ Vol. des Gases auf. Aus der Lösung scheidet sich bei Berührung derselben mit der Luft bald pulveriger Schwefel ab, indem sich der Wasserstoff zu Wasser oxydiert. Schwefelwasserstoffgas läßt sich entzünden, es verbrennt zu Schwefligsäure-Anhydrid und Wasser. Gewisse Metalle verlieren in schwefelwasserstoffhaltiger Luft ihren Glanz und laufen an, indem sie sich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen; Silber schwärzt sich dabei. Von besonderer Wichtigkeit ist die Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs, viele Elemente, namentlich schwere Metalle, aus den Lösungen ihrer Verbindungen niederzuschlagen, indem sich der Schwefel mit denselben vereinigt. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol), so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer; in der Lösung von salpetersaurem Bleioxyd bildet sich ein solcher von Schwefelblei.

1) $CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$
Kupfervitriol — Schwefelkupfer.

2) $Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2\,HNO_3$
salpeters. Bleioxyd — Schwefelblei — Salpetersäure.

Der im Stalldünger enthaltene Schwefelwasserstoff (gebunden an das gleichzeitig entstandene Ammoniak NH_3, siehe Schwefelammonium) wird im Boden allmählich zu Schwefelsäure oxydiert, deren Salze jedoch in den Pflanzen bei der Bildung schwefelhaltiger organischer Stoffe wieder eine Reduktion erleiden.

Schwefligsäure-Anhydrid (schweflige Säure) SO_2

findet sich gleichfalls unter den von Vulkanen ausgestoßenen Gasen. Man stellt es dar

1. durch Oxydation des Schwefels, welcher sich beim Verbrennen an der Luft oder beim Erhitzen mit gewissen Metalloxyden, z. B. Manganüberoxyd ($MnO_2 + 2S = MnS$ [Schwefelmangan] $+ SO_2$) in Schwefligsäure-Anhydrid verwandelt;

2. durch Reduktion der (sauerstoffreichern) Schwefelsäure, und zwar, indem man diese in einem Kolben mit Kupferspänen oder Holzkohle erhitzt:

1) a. $H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + 2H.$
Kupfervitriol.

b. $2H + H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O$
(vgl. S. 33).

2) $2H_2SO_4 + C = 2H_2O + CO_2 + 2SO_2.$
Kohlensäure-Anhydrid.

Im letztern Falle erhält man ein Gemenge von Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid.

Schwefligsäure-Anhydrid ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches eingeatmet erstickend wirkt und die Verbrennung nicht unterhält (deshalb löscht man Feuer in geschlossenen Räumen oder Kaminen durch Anzünden von Schwefel). Durch Abkühlung auf -10^0 und starken Druck wird das Gas flüssig. In Wasser ist es leicht löslich; dasselbe löst bei 0^0 sein 80faches Volumen. In der wässerigen Lösung, welche blauen Lackmus stark rötet, d. h. sauer reagiert, nimmt man die Gegenwart einer neuen Verbindung H_2SO_3 ($= H_2O + SO_2$) an, welche als eigentliche schweflige Säure bezeichnet wird, jedoch nicht für sich allein dargestellt werden kann.

Das Schwefligsäure-Anhydrid hat die Fähigkeit, organische Farbstoffe (welche in Blumen, Weiden, Stroh, Seide und Wolle enthalten sind) zu bleichen, auch wirkt es der Fäulnis (des Hopfens, Gemüses und Fleisches) und anderen Zersetzungen entgegen, weshalb es z. B. in der Brauerei und Zuckerfabrikation Verwendung findet. Für Pflanzen und Tiere ist das Gas sehr schädlich.

Schwefelsäure H_2SO_4 und Schwefelsäure-Anhydrid SO_3.

a) Englische Schwefelsäure H_2SO_4.

Schwefligsäure-Anhydrid geht bei Behandlung mit einer oxydierenden (Sauerstoff abgebenden) Substanz in Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure H_2SO_4 über. Läßt man in eine Flasche, in welcher Schwefel verbrannt wurde, einige Tropfen rauchende Salpetersäure fallen und schwenkt hierauf die Flasche mit etwas reinem Wasser aus, so enthält dasselbe Schwefelsäure, deren Gegenwart man an dem bei Zusatz von Chlorbariumlösung entstehenden weißen Niederschlage erkennt. Hierauf gründet sich das

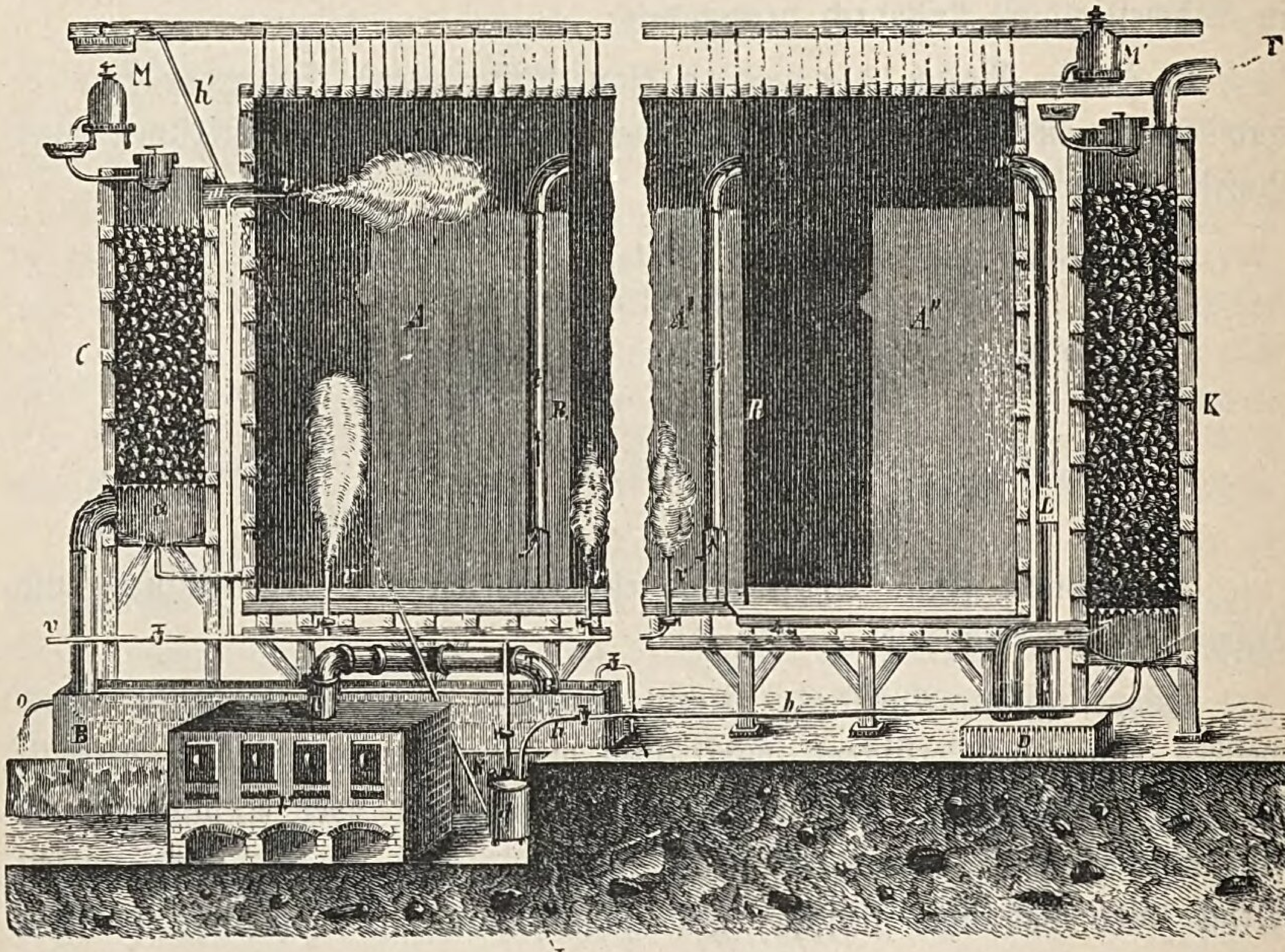


Fig. 9.

1744 zuerst in England angewandte Verfahren, die sogenannte englische Schwefelsäure im großen darzustellen, welches im wesentlichen in folgendem besteht. Das durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelkies FeS_2 erhaltene Schwefligsäure-Anhydrid wird, gemischt mit Dämpfen von Salpetersäure HNO_3 und Untersalpetersäure NO_2, in aus Bleiplatten gefertigte Kammern (Bleikammern) geleitet (Fig. 9). Gleichzeitig strömt Wasserdampf und Luft ein, und es bildet sich infolge der Oxydation des Schwefligsäure-Anhydrids Schwefelsäure, welche sich, stark mit Wasser verdünnt, am Boden der Kammern ansammelt (Kammersäure).

Die bei der Bildung der Schwefelsäure und sogleich darauf stattfindenden Prozesse können durch folgende Gleichungen annähernd ausgedrückt werden:

1) $SO_2 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + 2\,NO_2$

2) $3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$ Stickoxydgas

3) $NO + O = NO_2$

(vgl. Untersalpetersäure.)

Die bei 3) gebildete Untersalpetersäure wird wieder nach 2) in Salpetersäure verwandelt und wirkt dann nach 1) auf neues Schwefligsäure-Anhydrid ein u. s. f. Demnach könnte also eine begrenzte Menge Salpetersäure eine unbegrenzte Menge Schwefligsäure-Anhydrid in Schwefelsäure überführen. In Wirklichkeit geht jedoch stets etwas Salpetersäure verloren.

Die Kammersäure wird durch Eindampfen, zuerst in flachen Bleipfannen, dann, nachdem der Siedepunkt über 200 ° gestiegen ist und mit den Wasserdämpfen auch etwas Schwefelsäure fortgeht, in Retorten von Glas oder besser von Platin konzentriert. Soll sie von aufgelösten Verunreinigungen befreit werden, so muß man sie noch destillieren.

Die englische Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit, ihr specifisches Gewicht 1,8; siedet bei 326 ° und erstarrt bei 0 ° krystallinisch. Sie hat große Neigung, sich mit Wasser zu vereinigen; deshalb zieht sie aus der Luft Feuchtigkeit an (Anwendung zum Trocknen von Gasen) und erhitzt sich stark beim Vermischen mit Wasser (man darf nie Wasser in konzentrierte Schwefelsäure gießen, sondern muß letztere vorsichtig und unter fortwährendem Umrühren in Wasser fließen lassen). Auf organische Stoffe, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, z. B. Zucker, Holz, wirkt die Schwefelsäure zersetzend (verkohlend) ein, indem sie ihnen die genannten Elemente in Form von Wasser entzieht. Häufig ist sie durch hineingefallenen und verkohlten Staub gelb bis braun gefärbt. Sie färbt selbst in starker Verdünnung blauen Lackmus intensiv rot. Man erkennt die Gegenwart von Schwefelsäure in einer Flüssigkeit daran, daß bei Zusatz einer Bariumlösung (z. B. Chlorbarium) ein weißer, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag entsteht (siehe Barium).

Schwefelsäureverbindungen, welche später einzeln besprochen werden, z. B. schwefelsaurer Kalk $CaSO_4$, kommen sehr verbreitet in der Natur, so auch im Boden, vor. Die Pflanze nimmt einzelne derselben, welche ihr den zur Bildung gewisser organischer Substanzen nötigen Schwefel liefern, durch die Wurzeln auf. *Freie* Schwefelsäure hingegen ist Pflanzen und Tieren höchst schädlich, ja einer der am ätzendsten wirkenden Stoffe und deshalb ein heftiges Gift.

Die Schwefelsäure dient zur Fabrikation von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) aus Chlornatrium (Kochsalz), von verschiedenen anderen wichtigen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure ꝛc.), zur Herstellung der sogenannten

Superphosphate, findet überhaupt vielfache Verwendung. In den zahlreichen und großartigen Schwefelsäurefabriken werden jährlich insgesamt ungefähr 900 000 t gewonnen.

b) Schwefelsäure-Anhydrid SO_3

bildet sich, wenn man ein trockenes Gemenge von Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff über glühenden Platinschwamm leitet ($SO_2 + O = SO_3$). Man stellt es dar, indem man Nordhäuser Vitriolöl (siehe unten) in einer Retorte gelinde erhitzt und die entweichenden Dämpfe in einer gut abgekühlten Vorlage verdichtet; dabei erhält man das Schwefelsäure-Anhydrid als eine weiße, schneeähnliche Masse, welche bei 25° C. schmilzt und bei etwa 35° siedet. Vollkommen trocken rötet dieselbe Lackmus nicht; in Wasser geworfen verbindet sie sich damit unter Zischen und starker Erhitzung zu Schwefelsäure H_2SO_4. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet dabei an feuchter Luft dicke weiße Nebel von H_2SO_4.

c) Nordhäuser Vitriolöl, H_2SO_4 mit SO_3.

Dasselbe wird gewonnen, indem man durch Erhitzen getrockneten (von Krystallwasser fast vollständig befreiten) Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) $FeSO_4$, welcher sich beim Rösten und Verwittern von Schwefelkies FeS_2 gebildet hatte, in thönernen Retorten glüht und die entweichenden Dämpfe in Vorlagen auffängt, worin sich etwas Wasser oder verdünnte Schwefelsäure befindet. Die Dämpfe enthalten neben SO_3 auch SO_2. Das Vitriolöl ist im wesentlichen als eine Auflösung von Schwefelsäure-Anhydrid in Schwefelsäure zu betrachten. Die beim Glühen von entwässertem Eisenvitriol stattfindende Zersetzung kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$2\,FeSO_4 = SO_3 + SO_2 + \underset{\text{Eisenoxyd.}}{Fe_2O_3}$$

Das Vitriolöl raucht an der Luft (rauchende Schwefelsäure), indem daraus Schwefelsäure-Anhydrid verdunstet und sich mit dem Wasserdampf der Luft vereinigt. Es entwickelt beim Vermischen mit Wasser noch mehr Wärme als die englische Schwefelsäure, ist weniger wichtig als diese und findet hauptsächlich in der Färberei Anwendung.

Säuren, Salze, Säure-Anhydride.

Wir können die Schwefelsäure als das wichtigste Beispiel einer großen Klasse von Verbindungen betrachten, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie, falls sie in Wasser löslich sind, einen sauren Geschmack und die Eigenschaft besitzen, blauen Lackmus zu röten, sowie sämtlich Wasserstoff enthalten, welcher leicht durch ein Metall ersetzt werden kann. Solche Körper bezeichnet man als Säuren. (Weitere Beispiele: Salpetersäure HNO_3, Salzsäure HCl.) Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Lackmus stehen sie im Gegensatz zu den Basen, welche, wie wir schon sahen, roten Lackmus blau färben und neben Wasserstoff und Sauerstoff ein Metall enthalten (Beispiel: Natriumhydroxyd $NaHO$).

Wir haben die Schwefelsäure früher schon mehrfach benutzt, um gewisse Elemente (Wasserstoff, Sauerstoff) oder andere Verbindungen (Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure-Anhydrid) darzustellen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Eisen trat das letztere an die Stelle des frei werdenden Wasserstoffs der Säure, dabei entstand schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) $FeSO_4$. Beim Erwärmen von Manganüberoxyd (Braunstein) MnO_2 mit Schwefelsäure nahm das Mangan die Stelle des Wasserstoffs ein, wodurch schwefelsaures Manganoxydul $MnSO_4$ entstand; der Wasserstoff verband sich mit dem einen Atom Sauerstoff des Überoxyds zu Wasser H_2O, während das andere Atom Sauerstoff frei wurde. Aus Schwefeleisen und Schwefelsäure bildete sich durch Austausch des Eisens im erstern gegen den Wasserstoff der letztern Schwefelwasserstoff H_2S neben schwefelsaurem Eisenoxydul. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer endlich entstand zunächst schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol) $CuSO_4$, worauf der frei gewordene Wasserstoff auf ein zweites Molekül Schwefelsäure reduzierend einwirkte, so daß sich Schwefligsäure-Anhydrid SO_2 entwickelte.

Bei allen diesen Vorgängen findet eine Ersetzung des Wasserstoffs der Schwefelsäure durch ein Metall statt. Die Körper, welche dabei entstehen ($FeSO_4$, $MnSO_4$, $CuSO_4$), bezeichnet man als Salze. Sie haben außer der Bildungsweise gemeinsam, daß sie eine bestimmte Krystallform zeigen, in Wasser ohne Zersetzung löslich sind und einen eigentümlichen Geschmack besitzen.

Es giebt nun eine sehr große Zahl von Salzen. Dieselben entstehen ganz allgemein durch Ersetzung des Wasserstoffs einer Säure durch eine gleichwertige Menge eines Metalles. Dabei kann das Metall direkt auf die Säure einwirken, oder es kann eine Verbindung, etwa ein Metalloxyd oder ein Hydroxyd, das betreffende Metall liefern. So giebt z. B. Kupferoxyd CuO und Schwefelsäure schwefelsaures Kupferoxyd und Wasser, wobei die beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure durch das zweiwertige Atom Kupfer ersetzt werden:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

Natriumhydroxyd (Natron) und Schwefelsäure giebt schwefelsaures Natron und Wasser, indem zwei einwertige Natriumatome an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure treten:

$$2\,NaHO + H_2SO_4 = \underset{\text{schwefelsaures Natron.}}{Na_2SO_4} + 2\,H_2O.$$

Die Oxyde und insbesondere die Hydroxyde der Metalle werden, weil sie auf die genannte Weise gleichsam die Grundlage (Basis) eines Salzes bilden können, Basen genannt. Eine Basis und eine Säure

liefern demnach unter Austritt von Wasser ein Salz. Hierauf gründet sich die schon lange gebräuchliche Bezeichnungsweise der Salze (schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Natron u. s. w.), deren auch wir uns bedienen. (Über die sauerstofffreien sogenannten Haloidsalze siehe Chlorgruppe.)

Häufig entsteht auch ein Salz einer Säure, wenn letztere auf ein schon vorhandenes anderes Salz so zersetzend einwirkt, daß dessen Säure (welche man dann als die schwächere bezeichnet) ausgeschieden wird, z. B.:

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

salpeters. Kali schwefels. Kali Salpetersäure.

In solchen Fällen sagt man, die stärkere Säure treibe die schwächere aus. Als die stärkste Säure ist die Schwefelsäure zu bezeichnen, weil sie alle übrigen Säuren aus ihren Salzen auszutreiben vermag.

Säuren, welche, wie die Schwefelsäure oder die Salpetersäure, neben Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten (Oxysäuren), gehen unter Abspaltung von Wasser in sogenannte Säure-Anhydride (wasserfreie Säuren) über:

$$H_2SO_4 - H_2O = SO_3$$

Schwefels.-Anhydrid.

$$2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5$$

Salpeters.-Anhydrid.

Die Anhydride besitzen für sich nicht die Eigenschaft, blauen Lackmus zu röten, sie erhalten dieselbe erst bei Gegenwart von Wasser, indem sie sich mit den Bestandteilen desselben zu eigentlichen Säuren verbinden:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4,$$

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Einige Säuren kennt man mit Sicherheit nur als Anhydride, z. B. SO_2 Schwefligsäure-Anhydrid, CO_2 Kohlensäure-Anhydrid. Jedoch hat man Grund, in ihrer wässerigen Lösung die Gegenwart der betreffenden eigentlichen Säuren ($H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$; $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$) anzunehmen.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß, entsprechend den Säuren, die Hydroxyde der Metalle (Basen) unter Abgabe von Wasser in wasserstofffreie Oxyde übergehen, z. B.:

$$CaH_2O_2 - H_2O = CaO$$

Calciumhydroxyd Calciumoxyd.

Umgekehrt kann ein Metalloxyd unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers sich in ein Hydroxyd verwandeln:

$$CaO + H_2O = CaH_2O_2.$$

Unterschweflige Säure $H_2S_2O_3$

ist nicht im freien Zustande bekannt. Das wichtigste Salz derselben, das unterschwefligsaure Natron, entsteht beim Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Natron mit Schwefel:

$$\underset{\text{schwefligs. Natron}}{Na_2SO_3} + S = \underset{\text{unterschwefligs. Natron.}}{Na_2S_2O_3}$$

Setzt man zur Lösung von unterschwefligsaurem Natron Salzsäure HCl, so entsteht Chlornatrium NaCl, die frei werdende unterschweflige Säure zerfällt jedoch gleich in Schwefel, Schwefligsäure-Anhydrid und Wasser:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + S + SO_2 + H_2O.$$

Selen, Tellur.

(Se = 79, Te = 125.)

Das Selen kommt in der Natur nur in seltenen Verbindungen (besonders mit Blei und Quecksilber) vor, ist fest, spröde, von schwarzer Farbe, in dünnen Schichten rot durchscheinend und besitzt einen halbmetallischen Glanz. Es wurde 1817 von Berzelius entdeckt. Noch seltener ist das gediegen und in wenigen Mineralien (mit Gold, Wismut) verbunden vorkommende Tellur; spröde, zinnweiß und vollkommen metallglänzend. Dasselbe wurde 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt. Die Verbindungen dieser beiden Elemente sind ebenso wie diese selbst für uns ohne besondere Bedeutung.

III. Chlorgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.		
19	Fluor Fl	Fluorwasserstoff HFl	Fluorkalium KFl	—
35,5	Chlor Cl	Chlorwasserstoff HCl	Chlorkalium KCl	Chlorsäure $HClO_3$
80	Brom Br	Bromwasserstoff HBr	Bromkalium KBr	Bromsäure $HBrO_3$
126,5	Jod J	Jodwasserstoff HJ	Jodkalium KJ	Jodsäure HJO_3

Das wichtigste gemeinsame Merkmal dieser vier Elemente besteht darin, daß dieselben sich direkt mit Metallen zu salzähnlichen Körpern vereinigen (Beispiele: NaCl Chlornatrium, KJ Jodkalium, $CaFl_2$ Fluorcalcium). Fluor, Chlor, Brom und Jod

nennt man deshalb auch Halogene oder Salzbildner; ihre Verbindungen mit Metallen heißen Haloidsalze (im Gegensatz zu den sauerstoffhaltigen Oxysalzen, z. B. $FeSO_4$, Na_2SO_4). Mit Wasserstoff liefern die Glieder dieser Gruppe Verbindungen, welche das Verhalten starker Säuren zeigen, z. B. Chlorwasserstoff oder Salzsäure; von diesen leiten sich durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Metalle die Haloidsalze ab.

Die Verwandtschaft zum Wasserstoff ist beim Fluor am größten und nimmt bis zum Jod stetig ab, so daß z. B. Brom und Jod durch Chlor aus ihren Wasserstoffverbindungen (desgleichen aus ihren Verbindungen mit Metallen) abgeschieden werden. Umgekehrt nimmt die Verwandtschaft zum Sauerstoff vom Fluor (von welchem keine Verbindung mit demselben bekannt ist) bis zum Jod zu, so daß die Sauerstoffsäuren des Chlors durch Brom oder Jod zersetzt werden. Chlor-, Brom- und Jodsäure, wie die Sauerstoffverbindungen der Elemente Chlor, Brom und Jod überhaupt, zerfallen leicht bei höherer Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff.

Die physikalischen Eigenschaften des gasförmigen Fluors sind noch wenig gekannt. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls gasförmig, wird aber unter starkem Druck flüssig. Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und Jod fest, beide sind indes sehr flüchtig.

Das Atomgewicht des Broms ist nahezu das Mittel aus den Atomgewichten des Chlors und Jods.

Fluor.

(Fl = 19.)

Das Fluor, welches man schon seit 1810 zu den Elementen zählt, ist 1886 von Moissan im reinen Zustande dargestellt worden.

Vorkommen, Eigenschaften. Fluor kommt in der Natur nur in Verbindung mit anderen Elementen vor, namentlich mit Calcium im Flußspat $CaFl_2$, sowie mit Aluminium und Natrium im Kryolith $Al_2Na_6Fl_{12}$. Die Knochen und Zähne der Wirbeltiere weisen einen kleinen Gehalt an Fluor auf. — Es wurde erst in neuester Zeit rein dargestellt. Das Fluor ist ein farbloses Gas, welches sich sehr leicht mit anderen Stoffen, ausgenommen Sauerstoff, verbindet. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es das Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff und Ozon zersetzt. Gepulvertes Eisen verbindet sich nach gelindem Erhitzen damit unter Funkensprühen. Auch auf organische Stoffe, wie Weingeist und Petroleum, wirkt das Fluor so heftig ein, daß sich dieselben entzünden.

Verbindungen. Eine der wichtigsten Verbindungen des Fluors ist der Fluorwasserstoff oder die Flußsäure HFl. Dieselbe wird erhalten, indem man ein Gemisch von gepulvertem Flußspat und Schwefelsäure erwärmt:

$$\underset{\text{Fluorcalcium}}{CaFl_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{schwefels. Kalk.}}{CaSO_4} + 2\,HFl.$$

Es entwickelt sich ein farbloses, an der Luft rauchendes und stechend sauer riechendes Gas, welches von Wasser in bedeutender Menge gelöst wird (wässerige Flußsäure). Die Dämpfe der Flußsäure wirken eingeatmet sehr schädlich, die wässerige Säure erzeugt auf der Haut schmerzhafte Blasen.

Die Flußsäure greift Glas an und wird deshalb zum Einätzen von Schrift und Zeichnungen auf Glas benutzt. Zu dem Zwecke überzieht man z. B. eine Glasplatte mit Wachs, graviert die Schrift resp. Zeichnung ein, indem man das Glas an den betreffenden Stellen bloßlegt, und übergießt die Platte mit verdünnter wässeriger Flußsäure oder setzt sie der Einwirkung der Dämpfe aus, welche sich aus einer Mischung von Flußspat und Schwefelsäure entwickeln. Dabei findet folgende Umsetzung zwischen Flußsäure und der im Glase enthaltenen Kieselsäure SiO_2 statt:

$$4\,HFl + SiO_2 = 2\,H_2O + SiFl_4$$

Fluorsilicium.

Um reine Flußsäure darzustellen, wendet man deshalb keine Glas- oder Porzellangefäße, sondern solche aus Blei oder Platin an. Die wässerige Säure wird gewöhnlich in Gefäßen von Kautschuk aufbewahrt.

Eine wichtige Anwendung hat die wässerige Flußsäure in neuester Zeit in der Branntweinbrennerei gefunden. In ganz geringer Menge der gärenden Maische zugesetzt, befördert und sichert sie den günstigen Verlauf der Gärung, indem sie die Entwicklung der gärungsstörenden niederen Organismen unterdrückt und wesentlich zur Bildung einer besonders gärkräftigen Hefe beiträgt.

Chlor.

(Cl = 35,5.)

Wurde schon 1774 von Scheele entdeckt, jedoch erst 1810 von Davy als Element erkannt. Benannt nach seiner grünlichen Farbe (χλωρός, gelblichgrün).

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur nur im verbundenen Zustande, namentlich vereinigt mit Natrium im Stein- oder Kochsalz NaCl. Auch die Pflanzen und Tiere enthalten Chlorverbindungen: Kochsalz, Chlorkalium, im Magensaft der höheren Tiere geringe Mengen von Chlorwasserstoff (Salzsäure).

Darstellung. Zur Darstellung des Chlors erwärmt man entweder 1) Kochsalz mit Schwefelsäure und Braunstein MnO_2 oder 2) Salzsäure HCl mit Braunstein.

Im ersteren Falle finden zunächst folgende beiden Vorgänge statt:

a) $2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$

schwefels. Natron.

b) $MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$

schwefels. Manganoxydul.

Der bei b) frei werdende Sauerstoff wirkt nun auf die bei a) entstehende Salzsäure so ein, daß er sich mit dem Wasserstoff derselben zu Wasser verbindet und dadurch das Chlor abscheidet:

$$2\,HCl + O = H_2O + 2\,Cl.$$

Bei der zweiten erwähnten Methode der Chlorbereitung bildet sich zuerst Mangansuperchlorid $MnCl_4$ und Wasser; ersteres zerfällt jedoch alsbald in Manganchlorür $MnCl_2$ und freies Chlor:

$$a)\ MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O,$$
$$b)\ MnCl_4 = MnCl_2 + 2\,Cl.$$

Da das Chlorgas bedeutend schwerer als die atmosphärische Luft ist, so kann man es direkt in aufrecht stehenden Glascylindern, welche man nach der Füllung (erkennbar an der grünlichen Farbe des Gases) sorgfältig verschließt, auffangen.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein gelblichgrünes, nicht brennbares, unangenehm riechendes und die Atmungsorgane stark angreifendes Gas; spec. Gew. = 2,44. Bei einem Drucke von 4 Atm. oder bei —40° geht es in eine Flüssigkeit über. 1 Vol. kalten Wassers löst 3 Vol. Chlorgas auf (Chlorwasser); die Lösung besitzt die Farbe und den Geruch des Gases.

Das Chlor zeigt sehr große Verwandtschaft zu Wasserstoff, mit welchem es sich im Sonnenlichte unter Explosion verbindet (siehe Chlorwasserstoff). Wird Chlorwasser dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so zersetzt es sich, indem sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers vereinigt und den Sauerstoff frei macht. Wasserstoffhaltige organische Verbindungen werden durch Chlor verändert oder zerstört, indem sich Salzsäure bildet; hierdurch erklärt sich die stark bleichende und desinfizierende Wirkung des Chlors. Auch mit anderen Elementen, namentlich den Metallen, verbindet sich das Chlor schon bei bloßer Berührung und oft unter Feuererscheinung; gepulvertes Antimon und unechtes Blattgold (d. i. eine Legierung von Kupfer und Zink) erglühen bei der direkten Vereinigung mit Chlor.

Geht das Chlor mit einem Elemente mehrere Verbindungen ein, so bezeichnet man dieselben nach steigendem Chlorgehalt als Chlorür, Chlorid und Superchlorid.

Während freies Chlor für den pflanzlichen und tierischen Organismus ein Gift ist, können die höheren Tiere gewisse Chlorverbindungen (Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorwasserstoff) nicht entbehren; für die Pflanzen hingegen scheint das Chlor auch im verbundenen Zustande nicht zu den notwendigen Nährstoffen zu gehören. Man hat jedoch gefunden, daß sich bei gewissen Pflanzen in den Blättern Stärke anhäuft und die Fruchtbildung eine mangelhafte wird, wenn man denselben Chlor vorenthält; andererseits hat man die Erfahrung gemacht, daß chlorhaltige Düngung die Rüben zuckerärmer und die Kartoffeln stärkeärmer macht.

Verbindungen. Von den zahlreichen Verbindungen des Chlors besprechen wir hier nur solche mit Wasserstoff und Sauerstoff, und auch von den letzteren wählen wir nur die wichtigsten aus.

Chlorwasserstoff (Salzsäure) HCl

bildet sich durch direkte Vereinigung von 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff, langsam im zerstreuten, plötzlich und unter Explosion im direkten Sonnenlichte. Eine Wasserstoffflamme fährt in Chlorgas zu brennen fort, wobei Salzsäure entsteht. Man stellt die Verbindung dar, indem man Kochsalz und Schwefelsäure in einem Kolben erwärmt und das sich entwickelnde Gas wie Chlor in offenen, aufrecht stehenden Gefäßen oder in umgekehrten über Quecksilber auffängt.

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stark sauer riechendes und Lackmus rötendes Gas; nicht brennbar, unterhält nicht die Verbrennung. Spec. Gew. = 1,26. Verdichtet sich bei -40^0 zur Flüssigkeit. Wird von Wasser begierig gelöst; 1 Vol. Wasser absorbiert 620 Vol. des Gases. Die rohe wässerige Salzsäure des Handels ist durch Verunreinigungen gelb gefärbt. Das Gas und die konzentrierte wässerige Salzsäure rauchen an der Luft, indem der in derselben enthaltene Wasserdampf sich mit Chlorwasserstoff verdichtet. Mit Ammoniak zusammengebracht, bildet Chlorwasserstoffgas dicke weiße Nebel von Chlorammonium ($NH_3 + HCl = NH_4Cl$). Man erkennt die Salzsäure an dem weißen käsigen Niederschlage von Chlorsilber, den sie in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt.

Die wässerige Salzsäure dient zur Darstellung des Chlors und vieler Chlorverbindungen, zur „Wiederbelebung" der Knochenkohle bei der Zuckerfabrikation und zu manchen anderen Zwecken.

Salzsäure wirkt auf die Pflanzen sowie beim Einatmen auf Menschen und Tiere nachteilig ein. Im Magensaft kommt jedoch eine geringe Menge davon vor, welche für die Verdauung unentbehrlich ist. Konzentrierte wässerige Salzsäure ist ein heftiges Gift.

Chlorsäure $HClO_3$

wird erhalten, indem man eine Lösung von chlorsaurem Baryt $Ba\,(ClO_3)_2$ so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt $BaSO_4$ entsteht.

$$Ba\,(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2\,HClO_3 + BaSO_4.$$

In der Flüssigkeit ist dann Chlorsäure gelöst. Dieselbe kann nicht rein erhalten werden, weil sie im konzentrierten Zustande sehr leicht zerfällt, wobei Chlor und Sauerstoff frei werden. Die Lösung der Chlorsäure wirkt heftig oxydierend, entzündet Phosphor, Schwefel u. s. w. Von den Salzen der Chlorsäure ist das wichtigste das chlorsaure Kali $KClO_3$, welches beim Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt (siehe Sauerstoff). Kommt chlorsaures Kali mit konzentrierter Schwefelsäure zusammen,

so entstehen Zersetzungsprodukte der Chlorsäure, welche wegen ihrer Neigung, zu explodieren, höchst gefährlich sind. (Eine Mischung von chlorsaurem Kali und Zucker entzündet sich augenblicklich, wenn man einen Tropfen Schwefelsäure darauffallen läßt.)

Unterchlorigsäure-Anhydrid Cl_2O und unterchlorige Säure $HClO$.

Ersteres entsteht bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Quecksilberoxyd:

$$HgO + 4\,Cl = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Quecksilberchlorid.

Es ist ein nach Farbe und Geruch dem Chlor ähnliches Gas, welches in noch höherem Grade bleichend und auf organische Stoffe zersetzend einwirkt als dieses. Zerfällt sehr leicht, beim gelinden Erwärmen unter Explosion, in Chlor und Sauerstoff. In Wasser löst es sich auf unter Bildung von unterchloriger Säure:

$$Cl_2O + H_2O = 2\,HClO.$$

Die unterchlorige Säure ist in reinem Zustande nicht bekannt; ihre wässerige Lösung ist gelblich, riecht chlorähnlich und wirkt ebenfalls stark bleichend. Ihr wichtigstes Salz ist der im Chlorkalk (Bleichkalk) enthaltene unterchlorigsaure Kalk $Ca(ClO)_2$.

Brom.

($Br = 80$.)

Das Brom wurde 1826 von Balard entdeckt und hat den Namen von seinem üblen Geruch (βρῶμος, Gestank).

Kommt spärlich und nur in Verbindung mit Metallen (namentlich als Bromnatrium) vor, am reichlichsten im Wasser des Toten Meeres, auch im Meerwasser und in Salzquellen. Wird (ähnlich wie Chlor) erhalten durch Erwärmen eines Gemisches von Bromnatrium, Braunstein und Schwefelsäure. Dunkelrotbraune Flüssigkeit, von durchdringendem, chlorähnlichem Geruch und scharfem Geschmack. Spec. Gew. = 3,18 bei 0°. Erstarrt bei —24° und siedet bei 63°. Löst sich in Wasser mit gelbroter Farbe (Bromwasser). Wirkt auf organische Stoffe ähnlich wie Chlor. Heftiges Gift.

Jod.

($J = 126,5$.)

1812 von Courtois in Paris in der Asche der Seepflanzen entdeckt, von Gay-Lussac nach der Farbe seines Dampfes (ἰώδης, veilchenblau) benannt.

Das Jod findet sich gleichfalls nicht frei, sondern ähnlich wie Brom mit Metallen (besonders Natrium) verbunden in geringer Menge im Meerwasser, in den Seepflanzen und vielen Seetieren, in den meisten Salzquellen und manchen Mineralwassern. Auch in mehreren Süßwasser- und Landpflanzen, im Torf und in

den Steinkohlen hat man Jod nachgewiesen. Wird aus der Asche der Seepflanzen ähnlich wie Brom dargestellt. Es bildet grauschwarze, metallglänzende Blättchen, welche sehr weich und zerreiblich sind. Spec. Gew. = 4,95. Riecht unangenehm chlorähnlich, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur stark (ein Stückchen Jod auf Papier gelegt bildet alsbald einen Jodflecken), schmilzt bei 107° und siedet bei 180°. Sein Dampf ist veilchenblau, sehr schwer (spec. Gew. = 8,7) und verdichtet sich abgekühlt zu glänzenden Krystallen (Jod läßt sich sublimieren). In Wasser fast unlöslich, löslich in Weingeist (Jodtinktur), Schwefelkohlenstoff und Äther. Stärkekleister wird noch durch ganz geringe Mengen von Jod tiefblau gefärbt (Jodstärke), was man sowohl zur Erkennung des Jods als der Stärke benutzt. Das Jod findet als Jodtinktur wichtige Anwendung in der Medizin. Die Verbindungen des Jods sind, ebenso wie diejenigen des Broms, im allgemeinen denen des Chlors ähnlich, jedoch von geringerer Bedeutung. Einzelne derselben werden in der Photographie und Medizin benutzt.

IV. Stickstoffgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
14	Stickstoff N	Ammoniak NH_3	Chlorstickstoff NCl_3 (?)	Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3	Salpetersäure-Anhydrid N_2O_5	—
31	Phosphor P	Phosphorwasserstoff PH_3	Phosphorchlorür PCl_3	Phosphorigsäure-Anhydrid P_2O_3	Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5	Phosphorsäure H_3PO_4
75	Arsen As	Arsenwasserstoff AsH_3	Arsenchlorür $AsCl_3$	Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3	Arsensäure-Anhydrid As_2O_5	Arsensäure H_3AsO_4
119,5	Antimon Sb	Antimonwasserstoff SbH_3	Antimonchlorür $SbCl_3$	Antimonigsäure-Anhydrid Sb_2O_3	Antimonsäure-Anhydrid Sb_2O_5	—
207,5	Wismut Bi	—	Wismutchlorür $BiCl_3$	Wismutoxyd Bi_2O_3	Wismutsäure-Anhydrid Bi_2O_5	—

Die Elemente dieser Gruppe sind dreiwertig (in einigen Verbindungen, wie es scheint, fünfwertig). Hinsichtlich der Verwandtschaft zu manchen Elementen (z. B. zu Sauerstoff und Chlor) stimmt der Stickstoff wenig mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut, welche größere Ähnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten aufweisen, überein. Auch in Bezug auf seine Verbindungsverhältnisse gleicht der Stickstoff nicht durchgehends den übrigen Gliedern der Gruppe; so hat z. B. die sauerstoffreichste Säure des Stickstoffs, die Salpetersäure, die Formel HNO_3, diejenige des Phosphors, die Phosphorsäure, hingegen die Formel H_3PO_4, die Arsensäure H_3AsO_4. Andererseits treten uns wieder so viele Analogien in den Verbindungen sämtlicher

fünf Elemente entgegen, daß ihre Vereinigung zu einer Gruppe wohl gerechtfertigt erscheint. Besonders bezeichnend sind die Verbindungen mit Wasserstoff, nur beim Wismut fehlt eine solche. — Der Stickstoff ist gasförmig; der Phosphor, bei gewöhnlicher Temperatur fest, zeigt große Neigung zur Bildung allotroper Modifikationen, von welchen eine Metallglanz besitzt. Arsen, Antimon und Wismut haben metallisches Aussehen und zeigen in ihren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen häufig Isomorphismus (übereinstimmende Krystallform).

Stickstoff.

(N = 14.)

Nitrogenium. — Wurde 1777 fast gleichzeitig von Scheele und Lavoisier als Gemengteil der atmosphärischen Luft erkannt.

Vorkommen. Der Stickstoff bildet ungefähr vier Fünftel der atmosphärischen Luft, in welcher er nicht verbunden, sondern nur gemengt mit Sauerstoff und einer verhältnismäßig geringen Menge anderer Stoffe enthalten ist. Verbunden kommt er vor im Kali- und Natronsalpeter (Nitrogenium von nitrum, Salpeter, und γεννάω, bilde), besonders aber als wesentlicher Bestandteil vieler pflanzlicher und tierischer Stoffe. So enthalten z. B. die sogenannten Eiweißstoffe (Albumin, Kasein, Fibrin) 15—18,5 %, die Hornsubstanz 17,2 %, der Harnstoff 46,7 % Stickstoff. Der Stickstoff ist deshalb für die Pflanzen und Tiere von größter Bedeutung.

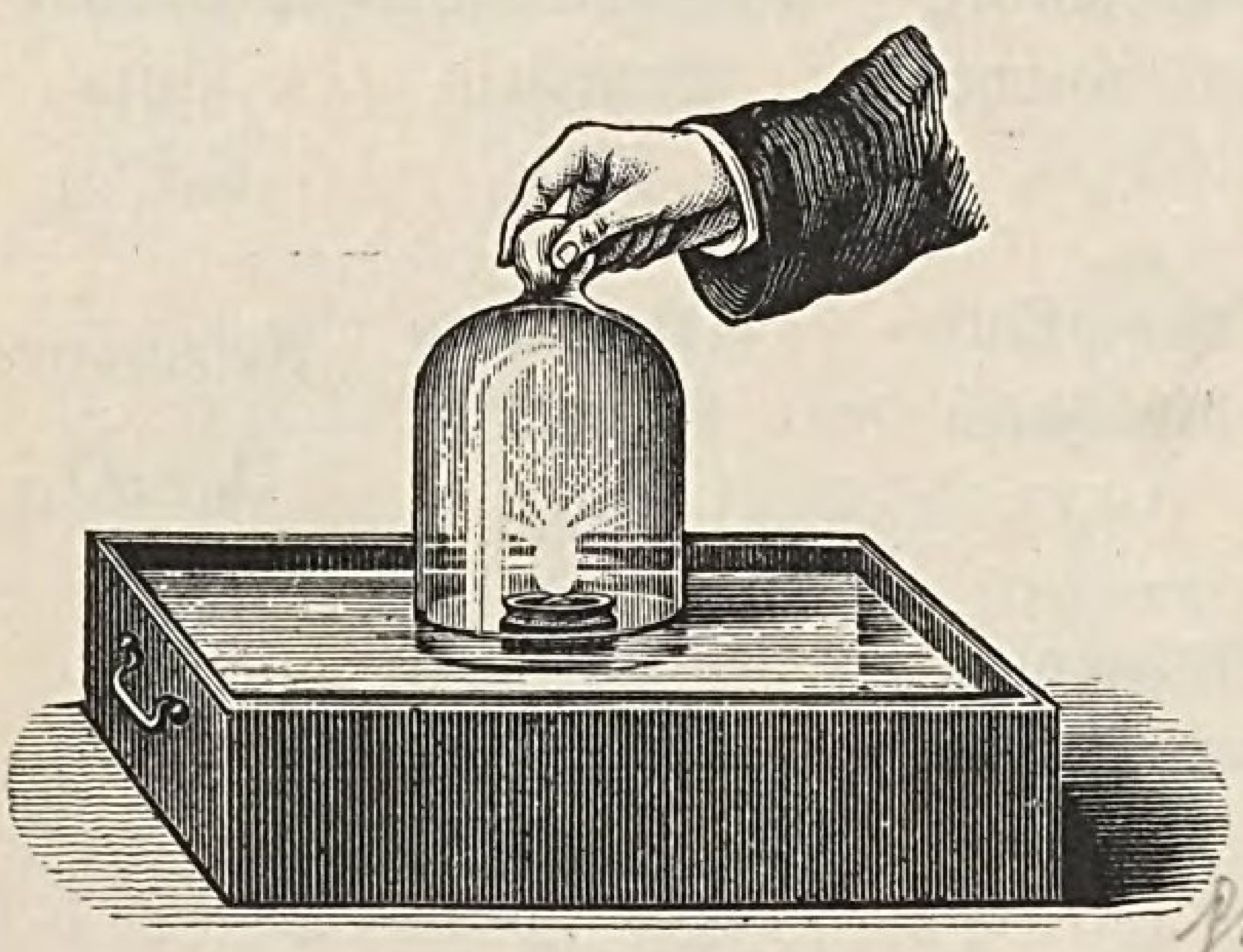


Fig. 10.

Darstellung. Stickstoff wird am einfachsten dargestellt, indem man der atmosphärischen Luft den Sauerstoff durch leicht oxydierbare Stoffe entzieht. Man verbrennt z. B. ein Stückchen Phosphor unter einer mit Luft gefüllten und durch Wasser abgesperrten Glasglocke (Fig. 10), wobei sich der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt, die sich im Wasser löst. Auch erhält man Stickstoff durch Überleiten von Luft über glühendes Kupfer, wobei sich letzteres mit dem Sauerstoff zu Kupferoxyd verbindet.

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses, durch sehr starken Druck und bei sehr niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit verdichtbares Gas; spec. Gewicht = 0,972 (also etwas leichter als Luft, während Sauerstoff etwas schwerer ist). Ist nicht brennbar und kann die Verbrennung und Atmung nicht unterhalten (daher der Name), wirkt jedoch für die letztere insofern günstig, als es den Sauerstoff der Luft gleichsam verdünnt und dessen zu heftige Einwirkung mildert. Der Stickstoff zeigt

geringe Neigung, sich mit anderen Elementen zu verbinden, wenigstens vereinigt er sich fast nie direkt mit denselben. Infolgedessen sind seine Verbindungen meist ziemlich unbeständig.

Die atmosphärische Luft[1]

ist ein mechanisches Gemenge von Stickstoff (etwa $\frac{4}{5}$), Sauerstoff (etwa $\frac{1}{5}$) und geringen Mengen Wasserdampf und Kohlensäure. In 100 Volumteilen sind durchschnittlich enthalten:

78,35 Vol. Stickstoff,
20,77 „ Sauerstoff,
0,84 „ Wasserdampf,
0,04 „ Kohlensäure.

Die von Wasserdampf und Kohlensäure befreite Luft enthält:

Stickstoff	79,05	Volumprozente oder	76,83	Gewichtsprozente.
Sauerstoff	20,95		23,17	

Spurenweise und in wechselnder Menge kommen in der Luft auch Ozon und gewisse Ammoniakverbindungen vor.

Daß die Luft Stickstoff und Sauerstoff als solche nebeneinander und nicht chemisch miteinander verbunden enthält, geht daraus hervor, 1) daß die Luft dieselben Eigenschaften wie ihre Bestandteile, nur in schwächerem Grade, zeigt, während sie als eine chemische Verbindung derselben wesentlich andere Eigenschaften besitzen müßte; 2) daß das Gewichtsverhältnis 76,83 : 23,17 sich nicht genau durch die Atomgewichte von Stickstoff und Sauerstoff ausdrücken läßt, und 3) daß in der von Wasser aufgelösten Luft dieses Gewichtsverhältnis in ein neues (65 : 35) übergegangen ist, woraus sich ergiebt, daß Stickstoff und Sauerstoff, jeder für sich, gemäß der ihm eigentümlichen Löslichkeit von Wasser absorbiert wird, was nicht der Fall wäre, wenn beide eine chemische Verbindung bildeten.

Während der Stickstoff der Luft nur verhältnismäßig unbedeutende Wandlungen durchmacht (beim Hindurchschlagen des Blitzes durch die Luft vereinigen sich geringe Mengen von Stickstoff mit Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure), geht fortwährend eine große Menge Sauerstoff in Verbindungen über; dies geschieht durch die in der Atmosphäre stattfindenden Verbrennungs-, Atmungs- und Verwesungsvorgänge, wobei Kohlensäure-Anhydrid entsteht. Daß sich trotzdem das Verhältnis von Sauerstoff und Stickstoff in der Luft nicht merklich ändert, rührt daher, daß die grünen

[1] Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Luft, z. B. des Druckes und des Leitungsvermögens für Wärme und Elektricität, sei auf die Lehrbücher der Physik verwiesen.

Pflanzenteile unter dem Einflusse des Lichtes aus dem aufgenommenen Kohlensäure-Anhydrid freien Sauerstoff ausscheiden (Assimilation).

Es wurde schon früher erwähnt, daß der Sauerstoff der Luft für die Verbrennung und Atmung, sowie für das Keimen und das fernere Gedeihen der Pflanzen notwendig sei. Der Samen der anzubauenden Pflanzen darf nicht zu tief in die Erde gebracht, und diese selbst muß, wenn nötig, auch später noch gelockert werden, damit die Luft in genügender Menge hinzutreten kann. In der Brauerei ist beim Keimen der Gerste für ausreichenden Zutritt und Erneuerung der Luft zu sorgen. Die in der Ackerkrume eingeschlossene Luft ist weniger reich an Sauerstoff als die über derselben befindliche, was auf der im Boden fortwährend stattfindenden Verwesung (Oxydation) organischer Stoffe beruht.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Stickstoffs besprechen wir hier folgende: Ammoniak NH_3, Salpetersäure HNO_3, Salpetersäure-Anhydrid N_2O_5, salpetrige Säure HNO_2, Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3, Untersalpetersäure NO_2, Stickstoffoxyd NO, Stickstoffoxydul N_2O.

Ammoniak NH_3

entsteht nicht durch direkte Verbindung der beiden Elemente, sondern bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe an der Luft, sowie beim Erhitzen derselben unter Luftabschluß (trockene Destillation). In beiden Fällen vereinigt sich das Ammoniak, welches sich wie eine Basis verhält, mit gleichzeitig entstehender Kohlensäure, bei der Fäulnis auch mit Schwefelwasserstoff zu flüchtigen Verbindungen. Die Luft, das Wasser und der Boden enthalten geringe Mengen von Ammoniak und Ammoniakverbindungen. Die Ackererde hat die Fähigkeit, bedeutende Mengen von Ammoniak festzuhalten, zu absorbieren. Dennoch ist der Gehalt derselben an Ammoniak meist nur gering, weil dieses durch die Berührung mit Sauerstoff und Basen beständig in Salpetersäure übergeführt wird.

Man stellt Ammoniak dar, indem man in einem Kolben ein Gemenge von Chlorammonium (Salmiak) NH_4Cl und gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) CaH_2O_2 erhitzt. Die Einwirkung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das sich entwickelnde Gas fängt man über Quecksilber oder direkt in einer umgekehrten Flasche auf. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\,NH_4Cl + CaH_2O_2 = \underset{\text{Chlorcalcium.}}{CaCl_2} + 2\,H_2O + 2\,NH_3.$$

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, das zu Thränen reizt und betäubend wirkt. Spec. Gew. = 0,59. Läßt sich bei 0° und $6\frac{1}{2}$ Atm. Druck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei —80° fest wird. Unterhält die Verbrennung nicht, verbrennt mit Sauerstoff gemischt zu Wasser und Stickstoff. Färbt rotes Lackmuspapier

blau. Wird von Wasser sehr rasch und in großer Menge gelöst; 1 Vol. Wasser nimmt bei 0° gegen 1000 Vol. Ammoniak auf. Die Lösung (Salmiakgeist) besitzt den Geruch des Gases. Mit Säuren vereinigt sich das Ammoniak direkt zu salzähnlichen Körpern; so bildet es mit Salzsäuregas weiße, sich bald verdichtende Nebel von Salmiak (Chlorammonium):

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Das Ammoniak kann nur in sehr verdünntem Zustande ohne Nachteil eingeatmet werden. — Der Boden besitzt, wie schon bemerkt, die Fähigkeit, Ammoniak zu absorbieren und mit großer Kraft festzuhalten. Für die Pflanzen ist das Ammoniak von größter Bedeutung, da es ihnen im allgemeinen den nötigen Bedarf an Stickstoff liefert. Das durch Verwesung entstandene Ammoniak wird im Boden zu Salpetersäure oxydiert und letztere von den Pflanzen in Form von salpetersauren Salzen durch die Wurzeln aufgenommen.

Im Stalldünger, in der Jauche, dem ammoniakhaltigen Guano (Peruguano enthält durchschnittlich 7 % Stickstoff, wenn auch nicht ausschließlich in Form von Ammoniak) und anderen Stoffen führt der Landwirt dem Boden die für das Gedeihen der Pflanzen notwendigen Stickstoffmengen zu (über die dem gleichen Zwecke dienenden salpetersäurehaltigen Düngemittel siehe unten). Der Verflüchtigung des im Dünger enthaltenen Ammoniaks wird durch Zusatz von Substanzen vorgebeugt, welche dasselbe entweder absorbieren, festhalten (z. B. Torf, humose Erde) oder chemisch binden (z. B. Schwefelsäure, Gips, Kainit).

Aufnahme von freiem Stickstoff durch die Leguminosen. Sehr wichtig ist die Thatsache, daß gewisse Pflanzen, ganz besonders die Hülsengewächse (Leguminosen), wie Lupinen, Erbsen, Kleearten, im stande sind, aus der Luft freien Stickstoff sich anzueignen und zu assimilieren. Wenn man solche Pflanzen in einem an Stickstoffverbindungen armen, aber mit den übrigen Pflanzennährstoffen versehenen Boden aufzieht, und den Stickstoffgehalt vor und nach der Ernte im Boden, Samen und den geernteten Pflanzen bestimmt, so findet man, daß die oberirdischen Teile, die Wurzeln und der Boden an Stickstoff erheblich zugenommen haben. Diese Zunahme ist nur dadurch zu erklären, daß die genannten Pflanzen während ihres Wachstums freien Stickstoff aus der Luft aufgenommen haben. Wie es scheint, sind die Leguminosen hierzu aber nur dann befähigt, wenn sich an denselben die auf das Eindringen gewisser niederer Organismen (Bakterien) zurückzuführenden sogenannten Wurzelknöllchen entwickelt haben. Schließt man die Bildung derselben durch Fernhalten der Bakterien aus, so sind die Pflanzen nicht mehr im stande, den freien Stickstoff der Luft zu verarbeiten. Wie groß der Nutzen ist, welchen die Leguminosen aus diesem Zusammenleben (Symbiose) mit Bakterien ziehen, geht auch daraus hervor, daß gerade sie von sämtlichen Pflanzen das größte Stickstoffbedürfnis zeigen, da ihre sämtlichen Organe und insbesondere die Samen sehr reich an Stickstoff sind. Dazu kommt, daß der Stickstoff derjenige Pflanzennährstoff ist, welcher meist in zu geringer Menge im Boden enthalten ist.

Es war übrigens schon seit lange den Landwirten bekannt, daß die Leguminosen den Boden verbessern oder bereichern, denn man machte die Erfahrung, daß nach gut geratenen Kleearten, Lupinen ꝛc. Getreide ohne Stickstoffdüngung ebenso gut, zuweilen sogar noch besser gerät, als nach gedüngten Vorfrüchten (Stickstoffsammler). Bei der sogenannten Gründüngung nutzt man dies in der Weise

aus, daß man Lupinen oder Klee (Serabella) anbaut und schließlich durch Unterpflügen derselben den Boden mit Stickstoff bereichert und zur Ernährung der nachfolgenden Frucht tauglich macht.

Salpetersäure HNO_3 und Salpetersäure-Anhydrid N_2O_5.

Die Salpetersäure kommt in der Natur nur in Form von Salzen (Kali-, Natronsalpeter) vor; das Regenwasser und zuweilen auch das Brunnenwasser enthält geringe Mengen von salpetersaurem Ammoniak. Die Säure entsteht beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch ein mit Wasserdampf gesättigtes Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, so auch beim Durchgange des Blitzes durch die Luft, aus welcher die Salpetersäure mit Ammoniak verbunden in die atmosphärischen Niederschläge (Regen, Schnee ꝛc.) übergeht. Besonders wichtig ist die Bildung der Salpetersäure durch Oxydation des im Ammoniak oder in organischen Stoffen enthaltenen Stickstoffs bei Gegenwart starker Basen (Kali, Natron, Kalk). Diese Bildung findet in der Ackererde fortwährend statt und ist höchst wahrscheinlich auf die Thätigkeit von im Boden enthaltenen niederen Organismen zurückzuführen. Die hier erzeugte Salpetersäure ist in Form von salpetersauren Salzen das wichtigste Stickstoffnahrungsmittel der Pflanzen. Deshalb führt man auch, wenn nötig, dem Boden salpetersaure Salze als Düngmittel zu, insbesondere den Chilisalpeter (salpetersaures Natron).

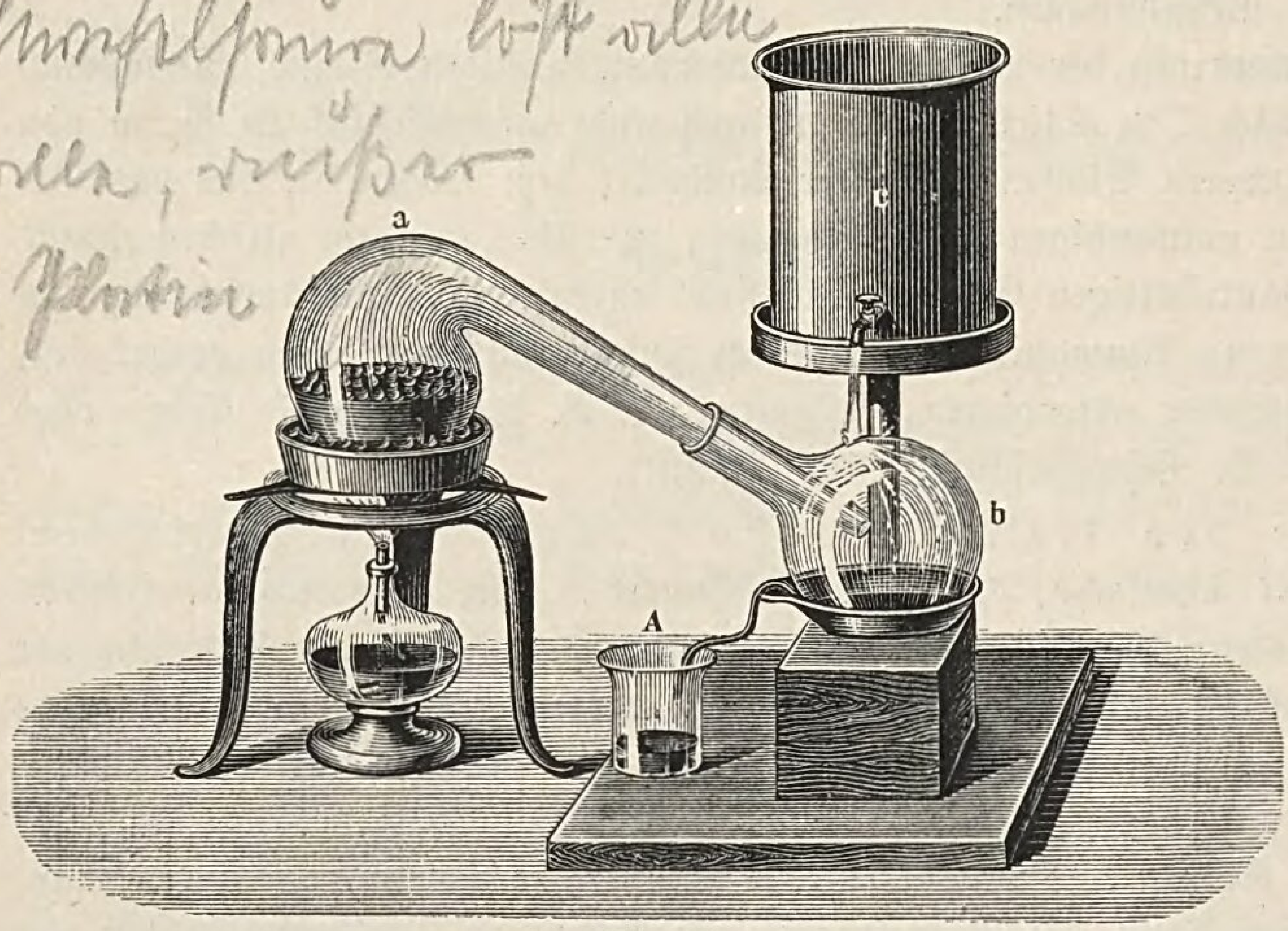


Fig. 11.

Salpetersäure wird dargestellt, indem man ein Gemenge von salpetersaurem Kali oder Natron und Schwefelsäure erwärmt und die sich entwickelnden Dämpfe in einer abgekühlten Vorlage verdichtet (Fig. 11):

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HKSO_4 + HNO_3.$$

salpeters. Kali saures schwefels. Kali.

Dabei tritt ein Atom Kalium an die Stelle eines Wasserstoffatoms der Schwefelsäure, und es entsteht ein schwefelsaures Salz, worin das zweite Atom Wasserstoff der Schwefelsäure noch enthalten ist.

Salze, in denen noch ein Teil des Wasserstoffs der Säure vorhanden ist, nennt man saure Salze (Beispiele: $HKSO_4$, $HNaSO_4$); solche hingegen, in welchen aller vertretbare Wasserstoff der Säure durch das Metall ersetzt wurde, neutrale (Beispiele: K_2SO_4, Na_2SO_4).

Die Salpetersäure ist in reinem Zustande eine farblose, an der Luft rauchende und stechend riechende Flüssigkeit, welche sich am Lichte unter teilweiser Zersetzung gelb färbt. Spec. Gew. = 1,5; Siedepunkt = 86°. Die Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren. Sie wirkt stark oxydierend auf anorganische und organische Körper ein. Metalle (mit Ausnahme von Gold und Platin) werden von ihr unter Bildung salpetersaurer Salze gelöst. Sie färbt die Haut und Hornsubstanz gelb. Heftiges Gift.

Die sogenannte rote oder rauchende Salpetersäure ist eine Auflösung von Untersalpetersäure NO_2 in Salpetersäure; sie wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Molekülen salpetersaurem Kali oder Natron mit 1 Molekül Schwefelsäure:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3.$$

Dabei zerfällt 1 Molekül Salpetersäure unter Bildung von Untersalpetersäure. Die rauchende Salpetersäure besitzt die oxydierenden Wirkungen der gewöhnlichen Salpetersäure in noch höherem Grade als diese.

Das Salpetersäure-Anhydrid N_2O_5, welches keine praktische Bedeutung hat, wird erhalten durch Überleiten von Chlor über geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd:

$$2AgNO_3 + 2Cl = 2AgCl + N_2O_5 + O.$$

Es bildet farblose Krystalle, welche sich leicht unter Explosion zersetzen und sich in Wasser unter Bildung von Salpetersäure auflösen:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Ein Gemisch von 1 Teil Salpetersäure und 3 Teilen Salzsäure bezeichnet man als Königswasser, weil es u. a. Gold, den König der Metalle, und Platin auflöst. Dabei verbindet sich ein Teil des Sauerstoffs der Salpetersäure mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, während sich das frei werdende Chlor direkt mit den Metallen zu löslichen Chlormetallen vereinigt.

Salpetrige Säure HNO_2 und Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3.

Erstere ist im reinen Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man Salze derselben, welche sich beim Glühen der entsprechenden salpetersauren Salze bilden, z. B.:

$$KNO_3 = KNO_2 + O.$$

Salpetrigsäure-Anhydrid erhält man beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoff ($2NO + O = N_2O_3$), verunreinigt auch beim Erwärmen von Stärke oder Kohle mit Salpetersäure. Es ist ein braunrotes Gas, welches bei — 20° in eine tiefblaue Flüssigkeit übergeht.

Salpetrigsaures Ammoniak (NH_4NO_2), welches in sehr geringer Menge beim Verbrennen von Wasserstoff sowie beim Verdunsten von Wasser an der Luft entsteht und sich spurenweise in der Atmosphäre und in den atmosphärischen Niederschlägen findet, bildet ohne Zweifel eine Stickstoffquelle für die Pflanzen. Auch im Boden finden sich häufig salpetrigsaure Salze, welche jedoch sehr bald in salpetersaure Salze übergehen.

Untersalpetersäure NO_2 (oder N_2O_4)

entsteht, wenn Stickoxydgas NO mit einem Überschusse von Luft oder Sauerstoff zusammenkommt:

$$NO + O = NO_2;$$

ferner durch Zersetzung der Salpetersäure beim Erhitzen:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + O + H_2O;$$

endlich bei der oxydierenden Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle. Die Untersalpetersäure ist ein gelbrotes Gas von unangenehmem, erstickendem Geruch; rötet in feuchter Luft Lackmus, was auf der Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure beruht. Die Untersalpetersäure selbst ist keine wahre Säure und bildet keine Salze. Beim Zusammentreffen von Untersalpetersäure mit warmem Wasser entsteht Salpetersäure und Stickoxydgas:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Untersalpetersäure wirkt auf organische Stoffe stark oxydierend ein; für die Organismen ist sie ein ätzend wirkendes Gift.

Stickstoffoxyd (Stickoxyd) NO

entsteht, wenn sich gewisse Metalle, z. B. Kupfer, unter Abschluß der Luft in verdünnter Salpetersäure auflösen. Dabei wirkt der aus einem Teil der Salpetersäure durch Eintritt des Metalles zunächst frei werdende Wasserstoff auf einen andern Teil der Säure reduzierend ein:

$$a)\ 6HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 6H,$$
$$b)\ 6H + 2HNO_3 = 2NO + 4H_2O.$$

Stickoxyd ist ein farbloses Gas, welches jedoch bei Berührung mit Luft resp. Sauerstoff sofort braunrote Dämpfe von Untersalpetersäure bildet. Es unterhält die Verbrennung von Phosphor und glühender Kohle, während eine brennende Kerze oder brennender Schwefel darin erlöschen. Färbt eine Lösung von Eisenvitriol tiefbraun.

Stickstoffoxydul (Stickoxydul) N_2O

wird am leichtesten erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak, welches dabei in Stickoxydul und Wasser zerfällt:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Farbloses, süßlich schmeckendes, beim Einatmen berauschend wirkendes Gas (Lustgas). Unterhält die Verbrennung vieler Körper (Holz, Phosphor, Schwefel u. a.) fast so lebhaft wie reiner Sauerstoff. Läßt sich bei 0° und unter einem Druck von 30 Atm. zu einer Flüssigkeit verdichten, durch deren Verdunstung unter der Luftpumpe eine Kälte von — 140° erzeugt werden kann.

Phosphor.

(P = 31.)

1669 von Brandt in Hamburg entdeckt und aus Harn, welcher phosphorsaure Salze enthält, dargestellt. 1769 wurde von Gahn sein Vorkommen in den Knochen nachgewiesen. Der Name (von φῶς, Licht, und φόρος, Träger) deutet auf das Leuchten des Phosphors im Dunkeln hin.

Vorkommen. Findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, wohl aber in Verbindung mit Sauerstoff als Phosphorsäure bezw. phosphorsaure Salze sehr verbreitet, so als phosphorsaurer Kalk in den Mineralien Apatit und Phosphorit, sowie in geringer Menge in vielen Gesteinen und in jedem Boden. Aus dem Boden gelangt die Phosphorsäure in die Pflanzen (namentlich in den Samen), deren Asche stets phosphorsaure Salze enthält. Durch die Pflanzen geht der Phosphor in den Tierkörper über, wo er teils einen Bestandteil der meisten Gewebe und Flüssigkeiten (Fleisch, Gehirn, Blut, Milch 2c.) bildet, teils sich in den Knochen ablagert, deren Asche (mehr als die Hälfte der Knochensubstanz betragend) vorzugsweise aus phosphorsaurem Kalk besteht.

Trockene, fettfreie Knochen erwachsener Menschen und Tiere bestehen durchschnittlich aus $\frac{1}{3}$ Knorpelsubstanz und $\frac{2}{3}$ Aschenbestandteilen. Die Knochenasche enthält etwa 85 % phosphorsauren Kalk, 12 % kohlensauren Kalk, ferner kleinere Mengen phosphorsaure Magnesia, Fluorcalcium, Chlornatrium 2c.

Darstellung. Der Phosphor wird aus Knochenasche gewonnen. Zu dem Zwecke behandelt man dieselbe zuerst mit Schwefelsäure, wobei sich neben schwer löslichem schwefelsaurem Kalk $CaSO_4$ leicht löslicher saurer phosphorsaurer Kalk $H_4CaP_2O_8$ bildet. Die Lösung des letztern wird eingedampft, mit Holzkohle gemischt und in Thonretorten erhitzt. Die Kohle reduziert die Phosphorsäure unter Bildung von Kohlenoxydgas CO. Die Dämpfe des frei gewordenen Phosphors werden in Wasser geleitet, wo sie sich verdichten. Durch wiederholte Destillation wird der Phosphor gereinigt und zuletzt in Form von Stangen gegossen.

Eigenschaften. Der Phosphor kann in drei verschiedenen allotropen Modifikationen auftreten: 1) als gewöhnlicher Phosphor, dessen Darstellungsweise eben beschrieben wurde, 2) als roter Phosphor, und 3) als schwarzer, metallglänzender Phosphor.

1. Der gewöhnliche Phosphor ist fest, farblos oder gelblichweiß, durchscheinend, in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs (läßt sich schneiden). Er schmilzt (unter Wasser!) bei 44,3 ⁰ und siedet (bei Sauerstoffabschluß) bei 290 ⁰. Verdampft langsam bei gewöhnlicher Temperatur; der Dampf oxydiert sich an der Luft zu Phosphorigsäure-Anhydrid P_2O_3, wobei er im Dunkeln leuchtet. Der Phosphor riecht knoblauchartig, ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Äther und namentlich in Schwefelkohlenstoff; kryſtallisiert aus seinen Lösungen beim Verdunsten in Rhombendodekaedern. Sehr leicht entzündlich, namentlich in feiner Zerteilung, beim Reiben oder gelinden Erwärmen, muß deshalb unter Wasser aufbewahrt werden (überzieht sich unter Wasser allmählich mit einer weißen, undurchsichtigen Rinde). Liefert beim Verbrennen an der Luft oder in Sauerstoff Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5. Der freie Phosphor ist für Pflanzen und Tiere ein heftiges Gift, auch Phosphordunst wirkt schädlich. Gewisse Phosphorverbindungen sind jedoch für das Leben der Organismen unbedingt notwendig (siehe oben).

2. Der rote (amorphe) Phosphor geht aus dem gewöhnlichen hervor, wenn derselbe längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt oder bei Luftabschluß bis etwa 245 ⁰ erhitzt wird. Er geht bei stärkerem Erhitzen (260 ⁰) wieder in gewöhnlichen Phosphor über, entzündet sich erst bei höherer Temperatur, leuchtet nicht im Dunkeln, ist unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, nicht giftig, von dunkelroter bis scharlachroter Farbe.

3. Die dritte Modifikation des Phosphors erhält man, wenn man gewöhnlichen Phosphor in luftleeren, zugeschmolzenen Glasröhren mit Blei zusammenschmilzt. Das geschmolzene Blei löst Phosphor auf, welcher sich beim Erkalten des Metalles in Form von schwarzen, metallglänzenden Kryſtallen wieder ausscheidet.

Der Phosphor findet hauptsächlich Anwendung zur Fabrikation der Zündhölzchen (die Zündmasse der gewöhnlichen Streichzündhölzchen besteht aus gewöhnlichem Phosphor, welchem eine Sauerstoff abgebende Substanz, wie Mennige, Braunstein, Salpeter u. s. w., zugesetzt wurde; die Hölzchen werden mit dem einen Ende zuerst in geschmolzenen Schwefel und darauf in die Zündmasse getaucht). Die sogenannten schwedischen Zündhölzchen enthalten keinen Phosphor, ihre Zündmasse besteht im wesentlichen aus einem Gemenge von Schwefelantimon, chlorsaurem Kali und Mennige, die Masse der Reibfläche aus rotem Phosphor und Schwefelantimon). Der gewöhnliche Phosphor dient auch zur Vertilgung von Ratten und Mäusen.

Verbindungen. Die wichtigsten einfacheren Verbindungen des Phosphors sind die mit Wasserstoff und Sauerstoff. Mit Wasserstoff vereinigt er sich in drei Verhältnissen, doch besprechen wir nur den gasförmigen Phosphorwasserstoff PH_3. Mit Sauerstoff bezw. Sauerstoff und Wasserstoff bildet er eine Reihe von Verbindungen, von welchen für uns von Wichtigkeit sind Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5 und Phosphorsäure H_3PO_4, sowie, wenngleich in geringerem Maße, Phosphorigsäure-Anhydrid P_2O_3 und phosphorige Säure H_3PO_3.

Phosphorwasserstoff PH_3

entsteht, wenn man in einem mit starker Kalilauge nahezu gefüllten Kölbchen einige Stückchen Phosphor vorsichtig erwärmt. Wenn die Gasentwicklung beginnt (daran erkennbar, daß sich im Kölbchen kleine Flammen zeigen), setzt man das Gasleitungsrohr auf und taucht das freie Ende desselben in warmes Wasser (siehe Fig. 12). Die aus dem Wasser aufsteigenden Gasblasen entzünden sich, sobald sie mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen, unter Bildung schöner Ringe von Phosphorsäure-Anhydrid.

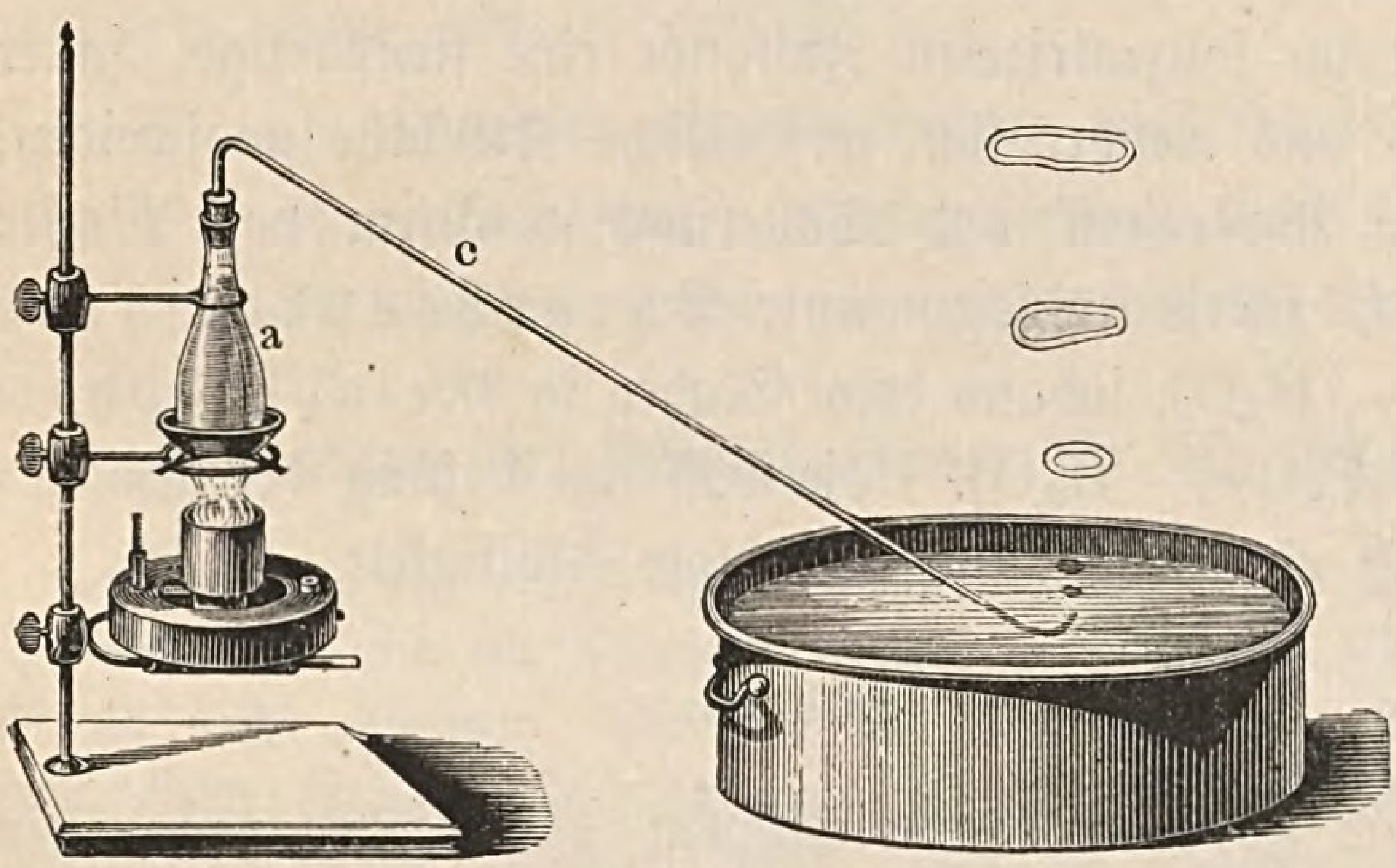


Fig. 12.

Der Phosphorwasserstoff PH_3 ist ein farbloses, höchst unangenehm riechendes, sehr giftiges Gas. Im reinen Zustande besitzt es nicht die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden. Bei obiger Darstellung hat es dieselbe dadurch erlangt, daß ihm etwas gleichzeitig entstandener, selbstentzündlicher flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4 beigemengt ist.

Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5.

Der Phosphor verbrennt an der Luft unter Bildung eines dicken, weißen, zum Husten reizenden Rauches, welcher aus Phosphorsäure-Anhydrid besteht. Läßt man die Verbrennung unter einer mit trockener Luft gefüllten Glasglocke (Fig. 13) stattfinden, so verdichtet sich darin der

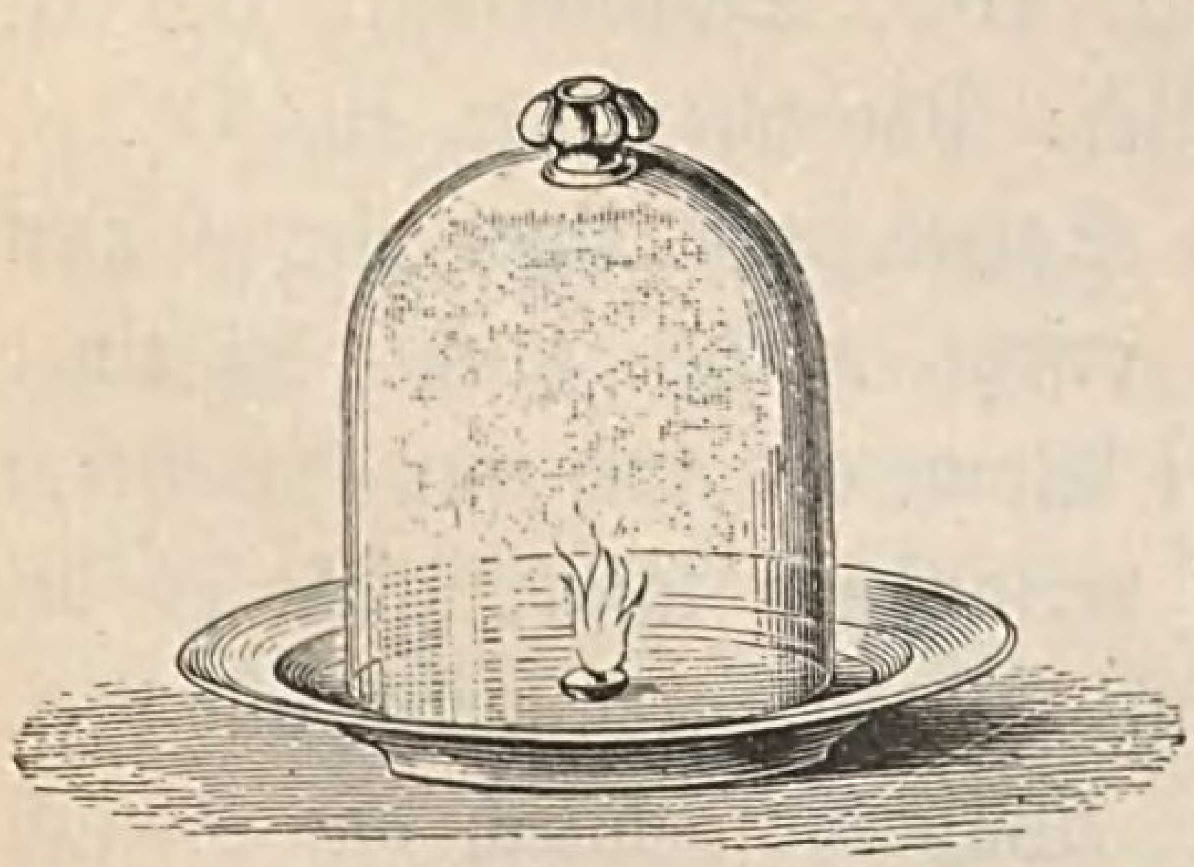


Fig. 13.

Rauch zu einem weißen, schneeähnlichen Körper, welcher aus feuchter Luft begierig Wasser anzieht oder, in Wasser geworfen, sich mit demselben unter Zischen verbindet. Das Phosphorsäure-Anhydrid kann deshalb zum Trocknen von Gasen Anwendung finden. In der Glühhitze verflüchtigt es sich.

Phosphorsäure (gewöhnliche Phosphorsäure) H_3PO_4.

Dieselbe entsteht, wenn man in einer Retorte kleine Mengen Phosphor mit Salpetersäure erwärmt:

$$5\,HNO_3 + 3\,P + 2\,H_2O = 5\,NO + 3\,H_3PO_4.$$

Die Lösung wird zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure bis zur Sirupdicke eingedampft. Im großen stellt man die Phosphorsäure durch Zersetzung der Knochenasche mit Schwefelsäure dar.

Die Säure bildet im konzentrierten Zustande eine sirupartige, sauer schmeckende Flüssigkeit, aus welcher sich zerfließliche Krystalle ausscheiden. Beim Erhitzen giebt sie Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser ab und verwandelt sich zuerst in sogenannte Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7 = 2\,H_3PO_4 - H_2O$), sodann beim Glühen in Metaphosphorsäure ($H_2P_2O_6 = H_4P_2O_7 - H_2O$). Die wässerige Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit.

Basicität der Säuren.

Vergleicht man die Formeln der wichtigsten uns bisher begegneten Säuren, der Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure:

$$HCl,\ HNO_3,\ H_2SO_4,\ H_3PO_4,$$

so findet man, daß sie entweder nur ein, oder zwei, oder endlich drei Atome Wasserstoff enthalten, welche, wie wir schon früher bemerkten, durch eine gleichwertige Menge eines Metalles, das in einer auf die Säure einwirkenden Basis enthalten sein kann, vertretbar sind.

Je nachdem eine Säure ein, zwei, drei oder mehr Atome vertretbaren Wasserstoff enthält, bezeichnet man sie als ein-, zwei-, drei- oder mehrbasisch. Demnach ist einbasisch: Salzsäure HCl, Salpetersäure HNO_3, zweibasisch: Schwefelsäure H_2SO_4, dreibasisch: Phosphorsäure H_3PO_4.

Während nun bei der Bildung eines Salzes aus einer einbasischen Säure stets aller Wasserstoff der Säure ersetzt werden muß, bei einer zweibasischen Säure hingegen sowohl beide Atome als auch nur ein Atom Wasserstoff seine Stelle gegen das Metall vertauschen kann, giebt es bei einer dreibasischen Säure drei Möglichkeiten. Es können entweder alle drei, oder nur zwei, oder endlich nur ein Atom Wasserstoff durch das Metall vertreten werden. Dadurch entstehen drei verschiedene Salze, von welchen

zwei (nämlich diejenigen, welche noch Wasserstoff enthalten) saure sind und das dritte ein neutrales ist.

Die drei Kaliumsalze der Phosphorsäure erhalten z. B. folgende Formeln: K_3PO_4, K_2HPO_4, KH_2PO_4. Das erste bezeichnet man als neutrales, das zweite als einfach saures, das dritte als zweifach saures phosphorsaures Kali.

Sehr wichtig sind die Calciumsalze der Phosphorsäure. Da das Calcium Ca ein zweiwertiges Metall ist, so muß man die Formel der Phosphorsäure verdoppeln, will man davon die Formeln der genannten Salze ableiten. $2\,H_3PO_4 = H_6P_2O_8$. Nun werden entweder alle sechs Atome Wasserstoff durch drei Atome Calcium, oder vier Atome Wasserstoff durch zwei Atome, oder endlich nur zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Calcium ersetzt, und es entsteht so:

1. neutraler phosphorsaurer Kalk $Ca_3P_2O_8$,
2. einfach saurer phosphorsaurer Kalk $Ca_2H_2P_2O_8$,
3. zweifach saurer phosphorsaurer Kalk $CaH_4P_2O_8$.

Bedeutung der Phosphorsäure für die Pflanzen und Tiere.

Alle Pflanzen und Tiere enthalten phosphorsaure Salze, die Tiere jedoch bedeutend mehr als die Pflanzen. Beide können ohne Zufuhr von phosphorsauren Salzen nicht gedeihen. Die Pflanzen nehmen dieselben aus dem Boden auf, weshalb dieser, falls er überhaupt fruchtbar sein soll, eine genügende Menge von phosphorsauren Salzen enthalten muß. Aus den Pflanzen geht die Phosphorsäure in den Tierkörper über. Aus folgender Zusammenstellung ist ersichtlich, wieviel Phosphorsäure die angeführten Pflanzen in den Ernten ungefähr dem Boden entziehen, berechnet auf ein Hektar.

Winterweizen . . .	26,57 kg	Luzerne	43,07 kg
Sommerweizen . .	21,25 „	Rotklee	30,90 „
Winterroggen . . .	25,48 „	Weißklee	20,56 „
Zweizeilige Gerste .	16,74 „	Inkarnatklee . . .	10,57 „
Hafer	23,29 „	Kartoffeln	24,28 „
Buchweizen	23,75 „	Futterrunkeln . . .	35,83 „
Erbsen	22,44 „	Zuckerrüben	32,40 „
Bohnen	20,00 „	Hopfen	4,93 „
Lupinen	29,22 „	Tabak	11,75 „

Der durchschnittliche Gehalt der Bodenarten von mittlerer Fruchtbarkeit an Phosphorsäure beträgt etwa 0,1 %, die sehr fruchtbare russische Schwarzerde enthält etwa 0,6 %, der arme Boden der Lüneburger Heide nur etwa 0,02 %. Meist ist es nützlich, oft unbedingt notwendig, den Phosphorsäuregehalt des Bodens künstlich zu vermehren bezw. die durch die Pflanzen dem Boden entzogene Phosphorsäure zu ersetzen. Dies geschieht durch Zufuhr von Stalldünger, vollkommener und wirksamer durch Anwendung gewisser künstlichen Düngemittel, namentlich von Knochen (Knochenmehl), Guano, Phosphorit und Apatit. Da dieselben jedoch die Phosphorsäure

meist in Form von in Wasser nur sehr schwer löslichem neutralem phosphorsaurem Kalk enthalten, so führt man letztern gern durch Behandlung mit Schwefelsäure in leicht löslichen zweifach sauren phosphorsauren Kalk (Superphosphat) über, welcher wegen seiner leichtern Löslichkeit sich gleichmäßiger im Boden verteilt und von den Wurzeln der Pflanzen besser aufgenommen werden kann. Eine große Bedeutung als phosphorsäurereiches Düngemittel hat in letzter Zeit die sogenannte Thomasschlacke gewonnen (siehe Eisen).

In den Pflanzen scheint die Gegenwart der Phosphorsäure von wesentlichem Einfluß auf die Bildung der sogenannten Eiweißkörper zu sein. Diejenigen Pflanzenteile, in welchen diese Stoffe am meisten vertreten sind, sind auch am reichsten an Phosphorsäure; jüngere Pflanzen und Pflanzenteile enthalten mehr davon als ältere, üppig gewachsene mehr als kärglich entwickelte. Zuletzt sammelt sich die Phosphorsäure in dem Samen (namentlich bei den Getreidearten und Hülsenfrüchten, welche etwa 1—2 % Phosphorsäure in ihrer Trockensubstanz enthalten), in den verdickten Wurzelknollen ꝛc. an. Die Pflanzen entnehmen dem Boden beim Beginn ihrer Entwicklung mehr Phosphorsäure als während der Zeit der Blüte und der Reife.

In weit größerer Menge als in den Pflanzen tritt die Phosphorsäure in dem Tierkörper auf, namentlich findet sie sich in Form von neutralem phosphorsaurem Kalk in den Knochen abgelagert. Auch in allen tierischen Geweben und Flüssigkeiten sowie in den Exkrementen sind phosphorsaure Salze enthalten. Der Harn der Fleischfresser ist weit reicher daran als der der Pflanzenfresser.

Phosphorigsäure-Anhydrid P_2O_3.

Leitet man über gelinde erwärmten Phosphor einen langsamen Strom von trockener Luft, so bildet sich anstatt des beim lebhaften Verbrennen entstehenden Phosphorsäure-Anhydrids eine sauerstoffärmere Verbindung: das Phosphorigsäure-Anhydrid. Dasselbe erscheint in Form einer weißen, flockigen, sublimierbaren Masse, die aus feuchter Luft Wasser anzieht und sich zunächst in phosphorige Säure H_3PO_3 und hierauf allmählich in H_3PO_4 verwandelt.

Phosphorige Säure H_3PO_3

entsteht, außer auf die genannte Weise, wenn man Dreifach-Chlorphosphor (Phosphorchlorür) PCl_3 mit Wasser behandelt:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

Setzt man angefeuchteten Phosphor längere Zeit der Luft aus, so zerfließt er allmählich zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit, welche phosphorige Säure nebst Phosphorsäure enthält.

Die phosphorige Säure ist eine farblose, sirupartige Masse, welche bei längerem Stehen krystallisiert. Aus der Luft zieht sie begierig Sauerstoff an, wobei sie sich in Phosphorsäure verwandelt. Die Oxyde des Silbers und Quecksilbers reduziert sie zu Metall. Auch ihre Salze gehen durch Sauerstoffaufnahme leicht in phosphorsaure Salze über. Sie ist giftig.

Arsen.

(As = 75.)

Das Arsen wurde zuerst von Brandt 1733 aus der arsenigen Säure dargestellt.

Vorkommen. Das Arsen findet sich gediegen (Scherben- oder Näpfchenkobalt, so genannt wegen seiner schaligen Struktur), in größerer Menge jedoch verbunden mit anderen Elementen, wie im Arsenkies FeAsS. Viele natürliche Schwefelmetalle (Schwefelkies, Zinkblende u. a.) enthalten meist etwas Arsen, welches dann zum Teil in die daraus dargestellten Stoffe (Schwefelsäure, Zink 2c.) übergeht. Spuren von Arsen wurden in einigen Mineralquellen, in der Ackererde, zuweilen auch in Pflanzen und Tieren nachgewiesen.

Darstellung. Das meiste Arsen wird aus Arsenkies durch Sublimation gewonnen:

$$FeAsS = As + FeS.$$

Um reines Arsen zu erhalten, reduziert man Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3 mit Kohle:

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$

Arsen sublimiert und Kohlenoxydgas CO entweicht.

Eigenschaften. Das Arsen ist ein fester, metallisch glänzender Körper von stahlgrauer Farbe, läuft jedoch an der Luft allmählich schwarz an; spröde, läßt sich leicht pulvern. Spec. Gew. = 5,7. Beim Erhitzen auf etwa 180° verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen; geschieht dies in einer Glasröhre, so setzt sich der Dampf an den kälteren Stellen derselben in Form eines glänzend schwarzen Sublimats an (Arsenspiegel). Arsendampf riecht knoblauchartig und ist sehr giftig. In Wasser und anderen Lösungsmitteln ist Arsen unlöslich. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit bläulichweißer Flamme zu Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3, welches sich leicht zu einem weißen Pulver (Giftmehl) verdichtet. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn feuchtes Arsen einige Zeit der Luft ausgesetzt wird (Fliegengift). Außer zum Sauerstoff zeigt das Arsen verhältnismäßig große Verwandtschaft zu den Elementen Chlor und Schwefel, geringere zu Wasserstoff und den Metallen. Gepulvertes Arsen verbindet sich mit Chlor direkt und unter Feuererscheinung. Wir besprechen von seinen Verbindungen nur Arsenwasserstoff und Arsenigsäure-Anhydrid.

Arsenwasserstoff AsH_3.

Dieses sehr giftige Gas erhält man, gemengt mit Wasserstoff, wenn man zu einem Gemische von Zink und Schwefelsäure eine Sauerstoffverbindung des Arsens, etwa As_2O_3, setzt. Reines Arsenwasserstoffgas entsteht beim Übergießen einer Legierung von Zink und Arsen mit verdünnter

Schwefelsäure. Das Gas ist farblos, von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch, läßt sich leicht entzünden und verbrennt mit bläulichweißer Flamme zu Wasser und Arsenigsäure-Anhydrid. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanschale, so bilden sich darauf schwarzbraune, glänzende Flecken von Arsen. Dieselben verschwinden beim Betupfen mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Leitet man Arsenwasserstoff durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre, so entsteht in derselben ein glänzender Ring von Arsen (Arsenspiegel), welcher sich beim Überleiten von trockenem Schwefelwasserstoffgas unter Bildung von Schwefelarsen gelb färbt (Nachweis von Arsen).

Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3.

Das Arsenigsäure-Anhydrid (Arsenik, weißer Arsenik) wird im großen durch Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Man erhält es dabei in Form eines weißen Pulvers, welches bei nochmaliger Sublimation eine farblose, glasartige Masse liefert, die allmählich milchweiß und porzellanartig (krystallinisch) wird.



Fig. 14.

Das krystallisierte Arsenigsäure-Anhydrid ist in Wasser nur schwer löslich, leicht hingegen in Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung sowie beim Sublimieren der festen Verbindung krystallisiert As_2O_3 in regulären Oktaedern. Beim Glühen mit Kohle (Holzkohle) wird es leicht zu Arsen reduziert. Geschieht dies in einem ausgezogenen Glasröhrchen mit zugeschmolzener Spitze, worin man über ein Körnchen Arsenigsäure-Anhydrid ein Kohlensplitterchen gelegt hat, so erhält man einen Arsenspiegel (Fig. 14).

Der Arsenik ist eines der heftigsten Gifte. Als Gegenmittel wendet man Eisenhydroxyd und Magnesia an, welche mit demselben unlösliche Verbindungen bilden.

Antimon.

(Sb = 119,5.)

Stibium. — Obgleich in einigen Verbindungen bereits den Alten bekannt, wurde das Element doch erst gegen Ende des 15. Jahrhunderts von Basilius Valentinus beschrieben.

Das Antimon findet sich gediegen, sowie mit Schwefel verbunden als Grauspießglanz Sb_2S_3 in der Natur vor. Aus letzterem Mineral wird es im großen durch Erhitzen mit Eisen (wobei sich Schwefeleisen bildet) oder durch Rösten und darauf folgende Reduktion mit Kohle erhalten. Es ist ein glänzendes, zinnweißes Metall, sehr spröde und leicht zu pulvern.

Besitzt blätterig krystallinisches Gefüge und kann künstlich durch Schmelzen (ähnlich wie Schwefel) in schönen Krystallen, Rhomboedern, erhalten werden. Spec. Gew. = 6,7. Schmilzt bei 425°, läßt sich in starker Hitze destillieren. Verbrennt in der Glühhitze an der Luft unter Verbreitung weißer Dämpfe von Antimonoxyd (Antimonigsäure-Anhydrid) Sb_2O_3. Verbindet sich wie Arsen direkt und unter Feuererscheinung mit Chlor. Der Antimonwasserstoff SbH_3 verhält sich ähnlich wie Arsenwasserstoff. Die damit erzeugten „Antimonflecken" sind in unterchlorigsaurem Natron unlöslich.

Das Antimon findet Anwendung zur Herstellung gewisser Legierungen. Das Letternmetall der Buchdrucker besteht aus ungefähr $\frac{1}{4}$ Antimon und $\frac{3}{4}$ Blei. Gewisse Verbindungen des Antimons werden als Arzneimittel benutzt.

Wismut.

(Bi = 207,5.)

Bismutum. — Etwa seit Anfang des 16. Jahrhunderts als eigentümliches Metall bekannt.

Das Wismut ist ein ziemlich seltenes Element; es kommt meist gediegen, jedoch auch in Verbindung mit Sauerstoff oder Schwefel vor. Zeigt lebhaften Metallglanz und eine zinnweiße Farbe mit einem Stich ins Rötliche, ist spröde und besitzt eine krystallinisch blätterige Struktur. Schmilzt bei 268°. Krystallisiert beim Erstarren leicht in würfelähnlichen Rhomboedern. Spec. Gew. = 9,9. Löst sich in Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Wismutoxyd.

Die Legierungen des Wismuts mit Zinn, Blei (und Cadmium) zeichnen sich durch einen niedrigen Schmelzpunkt aus. Das Rosesche Metall, bestehend aus 2 Teilen Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn, schmilzt bei 94°, also schon in kochendem Wasser. Woods Metall (16 Wismut, 8 Blei, 4 Zinn, 3 Cadmium) schmilzt schon bei 60—70°. Derartige Legierungen dienen zur Herstellung von Abgüssen verschiedener Gegenstände.

V. Kohlenstoffgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.		
12	Kohlenstoff C	Sumpfgas CH_4	Kohlenstoffchlorid CCl_4	Kohlensäure-Anhydrid CO_2
28	Silicium Si	Siliciumwasserstoff SiH_4	Siliciumchlorid $SiCl_4$	Kieselsäure-Anhydrid SiO_2
48	Titan Ti	—	Titanchlorid $TiCl_4$	Titansäure-Anhydrid TiO_2
117,5	Zinn Sn	—	Zinnchlorid $SnCl_4$	Zinnsäure-Anhydrid SnO_2

Die Elemente dieser Gruppe sind vierwertig. Kohlenstoff und Silicium werden als Nichtmetalle, Titan und Zinn als Metalle bezeichnet; jedoch giebt es auch eine Modifikation des Siliciums, welche metallähnlichen Glanz besitzt. Zum Sauerstoff zeigen sie wohl die größte Verwandtschaft; während nur der Kohlenstoff im freien Zustande in der Natur vorkommt, finden sich sämtliche vier Elemente in Form von Oxyden mit zwei Atomen Sauerstoff. Verbindungen von Titan oder Zinn mit Wasserstoff sind nicht bekannt.

Kohlenstoff.

(C = 12.)

Carbo. — Von Lavoisier 1788 zuerst als Element und als Bestandteil der Kohlensäure erkannt.

Vorkommen. Der Kohlenstoff tritt in der Natur in drei Modifikationen auf, als Diamant, Graphit und Kohle.

1. Diamant ist reiner, krystallisierter Kohlenstoff. Er zeigt Formen des regulären Systems (Oktaeder, Hexakisoktaeder u. s. w.) und läßt sich nach den Flächen des Oktaeders leicht spalten. Er ist der härteste Körper, läßt sich nur in seinem eigenen Pulver schleifen. Besitzt starken Glanz (Diamantglanz) und großes Lichtbrechungsvermögen, ist meist farblos, jedoch auch gefärbt: gelblich, braun bis schwarz, blau, grün, rot. Spec. Gew. = 3,5. Nichtleiter der Elektricität. Verbrennt, in Sauerstoff zum Glühen erhitzt, zu Kohlensäure CO_2. Findet Anwendung als sehr geschätzter Schmuckstein (Brillanten, Rosetten), sowie zum Glasschneiden und Durchbohren harter Körper.

2. Graphit (γράφω, schreibe) ist ein grauer bis schwarzer, fast metallglänzender, undurchsichtiger Körper, welcher selten in Krystallen, meist in derben, schuppigen Massen vorkommt, sehr weich ist und stark abfärbt. Leiter der Elektricität. Spec. Gew. = 2,25. Dient zur Verfertigung von Bleistiften, zur Herstellung feuerfester Schmelztiegel (der Graphit verbrennt gleichfalls erst bei hoher Temperatur), zum Schwärzen eiserner Öfen und als Schmiermittel für Maschinen.

3. Kohle ist mehr oder weniger verunreinigter, amorpher Kohlenstoff. Man unterscheidet hauptsächlich Anthracit (die reinste Kohle), Steinkohle und Braunkohle. Die Kohlen sind als umgewandelte Pflanzenreste zu betrachten. Der Gang der Umwandlung ist im allgemeinen der, daß die Holzfaser bei der Bedeckung mit Wasser eine Art von Gärung erleidet, infolge deren sich ein Teil des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser vereinigt, während ein Teil des Kohlenstoffs sich mit den genannten Elementen zu Kohlensäure und Sumpfgas CH_4 verbindet. Dadurch nimmt der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff beständig ab, während der relative Kohlenstoffgehalt beständig zunimmt. Nimmt man den Torf als verhältnismäßig wenig zersetzte Holzfaser und als erstes Glied der Kohlenbildung hinzu, so erhält man von der unveränderten Holzfaser bis zum Anthracit folgende Reihe:

Es enthält durchschnittlich	C	H	O	N
Holzfaser	50	6	43	1
Torf	59	6	33	2
Braunkohle	69	5,5	24,7	0,8
Stein- oder Schwarzkohle	82	5	12,2	0,8
Anthracit	95	2,5	2,5	—

Der hier aufgeführte Stickstoff rührt von den in den Pflanzen stets vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Stoffen her. Mit der fortschreitenden Umwandlung der Holzfaser verschwindet auch deren Struktur mehr und mehr, namentlich wenn die in Veränderung begriffenen Massen dem Drucke darübergelagerter Erd- oder Gesteinsschichten ausgesetzt sind. Die Anwendung der natürlichen Kohlen ist bekannt.

Durch Erhitzen von Steinkohlen bei gehemmtem oder unvollkommenem Luftzutritt stellt man die porösen sogenannten Coaks dar, welche namentlich bei metallurgischen Prozessen als Brennmaterial oder Reduktionsmittel Verwendung finden. Sie werden auch als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen.

Von größter Bedeutung sind die in der Natur vorkommenden Verbindungen des Kohlenstoffs. Dahin gehört das in der atmosphärischen Luft, dem Quellwasser und in größerer Menge in vielen Mineralwassern enthaltene Anhydrid der Kohlensäure CO_2, ferner eine Reihe von Salzen dieser Säure, so der kohlensaure Kalk $CaCO_3$ (Kalkstein, Marmor, Kreide), welcher ganze Gebirgsformationen bildet, die kohlensaure Magnesia $MgCO_3$ u. a. Alle Pflanzen und Tiere enthalten Kohlenstoffverbindungen in bedeutender Menge (organische Stoffe). Dieselben bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (z. B. Cellulose, Stärke, Zucker), oder sie enthalten neben den genannten Elementen noch Stickstoff und etwas Schwefel (Eiweiß, Käsestoff, Fibrin).

Erhitzt man solche Stoffe, überhaupt Teile von Pflanzen oder Tieren, bei Luftabschluß, so zersetzen sie sich unter Hinterlassung von Kohle, sie verkohlen.

Darstellung. Durch Erhitzen organischer Substanzen bei Luftabschluß stellt man künstliche Kohle dar, zu welcher (außer den schon erwähnten Coaks) hauptsächlich zu rechnen sind: Holzkohle, Knochenkohle und Glanzkohle.

Die Holzkohle wird durch Verkohlung von Holz in Meilern (Fig. 15) erhalten. Die Meiler bestehen aus zu halbkugelförmigen Haufen aufgeschichteten Holzscheiten und besitzen in der Mitte einen senkrechten Kanal. Sie sind mit Erde und Rasen bedeckt, wodurch der Zutritt der Luft gehemmt wird. In dem Kanal wird ein Feuer angezündet, welches sich gleichmäßig in dem Meiler verbreitet und die Verkohlung des Holzes bewirkt.

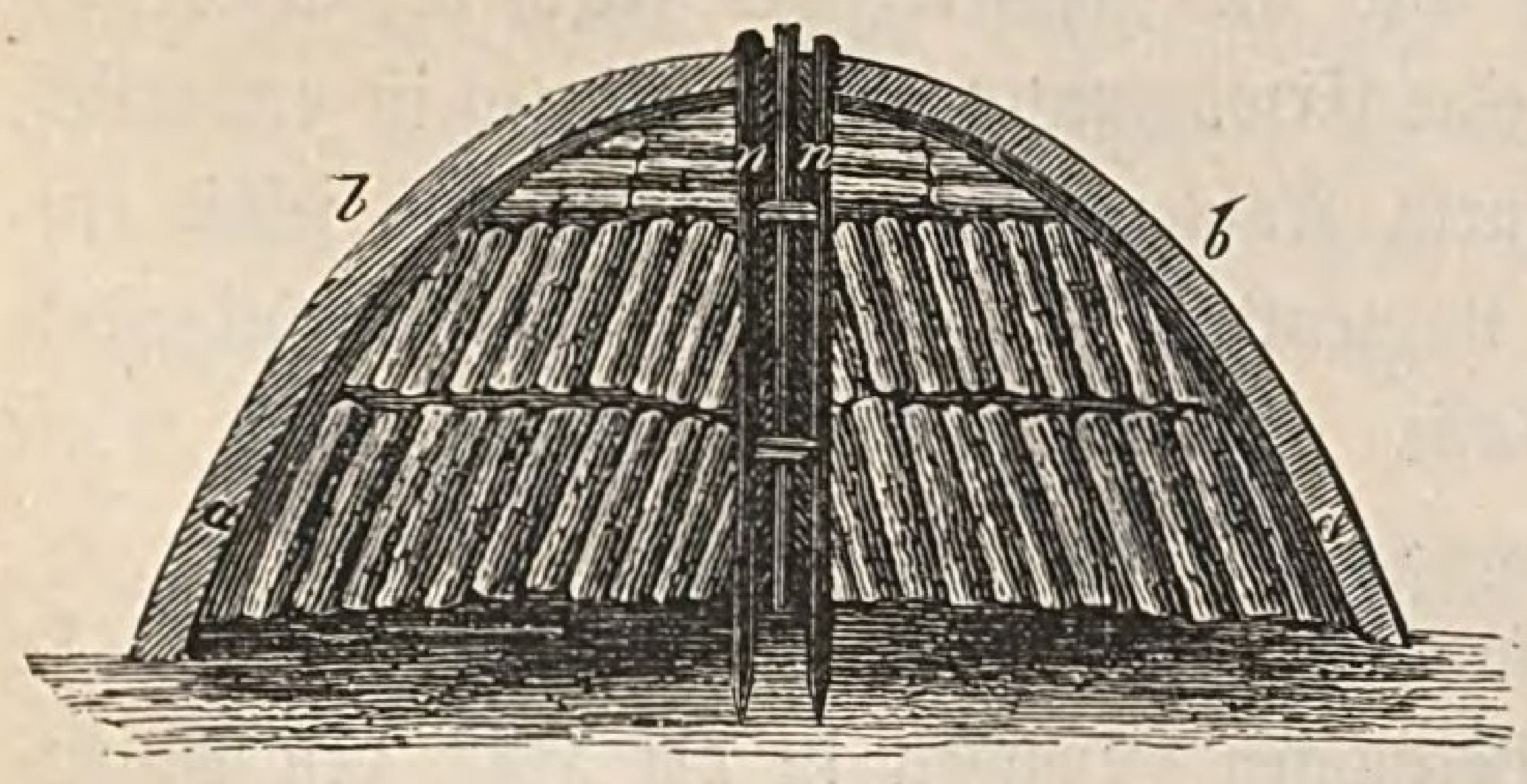


Fig. 15.

Die Holzkohle zeigt noch ganz deutlich die Struktur des Holzes. Die Ausbeute an Kohle beträgt etwa $\frac{1}{5}$ vom Gewichte des Holzes. Durch Verkohlung von Tierknochen in gußeisernen Retorten gewinnt man die Knochenkohle, auch Beinschwarz oder Spodium

genannt. Die Knochenkohle enthält frisch bereitet ungefähr 10 Teile Kohle, 84 Teile phosphorsauren und 6 Teile kohlensauren Kalk. Die Glanzkohle wird erhalten durch Verkohlen oder trockene Destillation solcher organischen Körper, welche beim Erhitzen schmelzen oder erweichen, z. B. Zucker, Stärke, Leim. Sie ist glänzend, schaumig aufgetrieben und leicht zerreiblich (Versuch: Darstellung von Zuckerkohle.) Aus getrocknetem Blut, Eiweiß, Horn, Lederabfällen erhält man eine stickstoffreiche Kohle.

Beim Verbrennen kohlenstoffreicher, aber sauerstoffarmer organischer Substanzen, wie Harz, Teer, Kienholz, Öl 2c., bei mangelhaftem Luftzutritt bildet sich ein schwarzer Rauch, der bei der Verdichtung (in langen Kanälen) ein schwarzes Pulver absetzt, welches aus amorphem Kohlenstoff besteht und als Ruß bezeichnet wird. Der aus Kienholz gewonnene Kienruß dient zur Bereitung der Buchdruckerschwärze, während der durch unvollständige Verbrennung von Sesamöl erhaltene Lampenruß das Material für die chinesische Tusche liefert.

Eigenschaften der Kohle oder des amorphen Kohlenstoffs.

Die Kohle ist ein schwarzer, geruch- und geschmackloser, unschmelzbarer Körper, der sich in den bis jetzt erreichbaren Hitzegraden nicht verflüchtigt und in allen Flüssigkeiten unlöslich ist, ausgenommen in geschmolzenem Eisen, aus welchem er sich beim Erstarren in Form von Graphit wieder ausscheidet. Je nach ihrem Ursprunge zeigt die Kohle verschiedene Eigenschaften. Die organische (aus Holz, Knochen 2c. dargestellte) Kohle ist mehr oder weniger porös, infolgedessen besitzt sie eine bedeutende Oberfläche und demnach ein großes Adhäsions- und Absorptionsvermögen für Gase und Farbstoffe. Diese Wirkung tritt am stärksten hervor, wenn die Kohle frisch ausgeglüht ist, da sie bei längerem Liegen Gase aus der Luft aufnimmt. Frisch ausgeglühte Buchsbaumkohle verschluckt z. B. das 90fache ihres Volumens an Ammoniak, das 35fache an Kohlensäure, das 9fache an Sauerstoff. Alte Holzkohlen sind viel schwerer als frisch bereitete. Da bei der Absorption von Gasen eine Erwärmung stattfindet, so ist erklärlich, warum große Massen von feinem Kohlenpulver sich oft von selbst entzünden. Die Knochenkohle hat namentlich die Fähigkeit, gewisse aufgelöste Stoffe, z. B. Farb- und Riechstoffe, auf sich niederzuschlagen. Auch wirkt die Kohle fäulniswidrig.

Wegen der großen Verwandtschaft der Kohle zu Sauerstoff besitzt sie in hervorragendem Maße das Vermögen, Oxyden in der Hitze den Sauerstoff zu entziehen, dieselben zu reduzieren. So lassen sich z. B. Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd durch Glühen mit Kohle mehr oder weniger leicht in die Metalle überführen. Selbst Phosphorsäure kann durch Erhitzen mit Kohle zu Phosphor, Schwefelsäure zu Schwefligsäure-Anhydrid reduziert werden, wie wir schon früher gesehen haben.

Die amorphe Kohle leitet im allgemeinen die Wärme schlecht; Holzkohle ist auch ein schlechter Leiter der Elektricität, Coaks hingegen ein guter.

Beim Verbrennen der Kohle hinterbleiben die mineralischen Beimengungen als Asche, deren Menge namentlich bei den natürlichen Kohlen zwischen weiten Grenzen schwankt.

Außer als Brennmaterial und Reduktionsmittel findet die Kohle noch mannigfache wichtige Anwendungen, welche sich auf die oben erwähnten Eigenschaften derselben gründen. Man benutzt Holzkohle zur Reinigung der Luft in geschlossenen Räumen oder Gruben, zum Desinfizieren fauligen Wassers (Wasserfilter), zur Entfuselung des Branntweins. Von großer Bedeutung ist die Anwendung der gekörnten Knochenkohle zur Entfärbung und Reinigung (Entkalkung) des Zuckersaftes. Holzpfähle werden an einem Ende angekohlt, um dieselben in der feuchten Erde vor Fäulnis zu bewahren; desgleichen verkohlt man die innere Fläche von Fässern, welche zur Aufbewahrung von Wasser bestimmt sind. Holzkohle kann zur Konservierung von Fleisch benutzt werden. Auch erhält dieselbe Samen keimfähig.

Eine Art Coaks (Gaskohle) benutzt man wegen ihres Leitungsvermögens für Elektricität zur Herstellung des elektrischen Lichtes.

Verbindungen. Die Verbindungen des Kohlenstoffs sind außerordentlich zahlreich. Da sie meist entweder fertig gebildet im pflanzlichen oder tierischen Organismus auftreten oder doch aus den darin vorkommenden Substanzen dargestellt werden können, so bezeichnet man sie auch als organische Verbindungen. Es ist jedoch zu bemerken, daß manche derselben auch künstlich aus ihren Elementen aufgebaut werden können. Wegen der großen Zahl und Wichtigkeit der Kohlenstoffverbindungen behandelt man dieselben in einem besondern Teile der Chemie, welchen man als organische Chemie (Chemie der Kohlenstoffverbindungen) bezeichnet. Es wäre jedoch unzweckmäßig, alle Verbindungen des Kohlenstoffs erst nach Beendigung der anorganischen Chemie zu besprechen, weshalb wir einige besonders wichtige derselben schon hier behandeln wollen, und zwar: Kohlensäure-Anhydrid, Kohlenoxyd, Sumpfgas und Schwefelkohlenstoff.

Kohlensäure-Anhydrid (abgekürzt: Kohlensäure) CO_2.

Vorkommen und Entstehungsweise. Die Kohlensäure entsteht auf mannigfache Weise und gehört zu den verbreitetsten Verbindungen. Sie bildet sich bei der Verbrennung der Kohle und aller organischen, weil kohlenstoffhaltigen Körper, bei der Fäulnis und Verwesung der letzteren, sowie bei der Gärung zuckerhaltiger Pflanzensäfte (Bereitung von Wein, Bier, Branntwein). Ferner entsteht sie bei der Atmung der

Menschen und Tiere; auch die Pflanzen atmen Kohlensäure aus, welcher Vorgang fortwährend stattfindet. Bei den grünen (chlorophyllhaltigen) Pflanzen wird diese Abgabe von Kohlensäure bei Tage allerdings durch die unter der Einwirkung des Sonnenlichtes in höherem Maße stattfindende Assimilation (Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Sauerstoff) verdeckt.

Die Kohlensäure ist ein konstanter Bestandteil der atmosphärischen Luft und beträgt dem Volumen nach etwa 0,04 % derselben. Die Atmungsluft enthält mehr Kohlensäure, etwa 4—5 %.

Durch vulkanische Thätigkeit entstehen im Erdinnern große Mengen von Kohlensäure. Dieselben entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden, z. B. bei Trier, Brohl, Pyrmont (Dunsthöhle), Neapel (Hundsgrotte). Auch die noch thätigen Vulkane stoßen Kohlensäure in ungeheurer Menge aus.

Alles Brunnen- und Quellwasser enthält geringe Mengen von Kohlensäure. Kommt dieselbe im Innern der Erde und unter hohem Drucke mit Wasser in Berührung, so löst sie sich reichlich in demselben auf, und es entstehen Mineralwasser, welche als Säuerlinge oder Sauerbrunnen bezeichnet werden. Treten dieselben an die Luft, wobei der Druck nachläßt, so entweicht alsbald ein großer Teil der gelösten Kohlensäure unter Aufperlen wieder. Zu den bekanntesten Säuerlingen gehört der von Selters.

Sehr verbreitet tritt die Kohlensäure auf in Form von kohlensauren Salzen. Der kohlensaure Kalk (Kalkspat, Marmor, Kalkstein, Kreide) kommt als sehr häufiges Mineral vor, bildet auch als Gestein ganze Gebirgsmassen. Ähnlich der aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehende Dolomit. Auch die Eier- und Muschelschalen, sowie die Knochen enthalten kohlensauren Kalk.

Von besonderer Bedeutung in landwirtschaftlicher Hinsicht ist die Bildung der Kohlensäure infolge der Verwesung organischer Substanzen im Boden. Die Säure gelangt zum Teil in die Luft, wo sie von den grünen Pflanzenteilen aufgenommen und zur Ernährung (Assimilation) verbraucht werden kann, zum Teil wird sie in Wasser gelöst von den Wurzeln aufgesogen. Der ein Jahr lang nicht gedüngte Acker enthält immer noch 22- bis 23mal soviel Kohlensäure als die atmosphärische Luft, ein seit 8 Tagen gedüngter sogar 245mal soviel.

Darstellung. Man stellt die Kohlensäure entweder durch Verbrennung von Kohle dar, oder am bequemsten durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes, z. B. des kohlensauren Kalks (Marmor, Kreide), mit einer stärkern Säure, wie Salz- oder Salpetersäure (Fig. 16):

1) $CaCO_3 + 2\,HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O$.
kohlens. Kalk — Chlorcalcium.

2) $CaCO_3 + 2\,HNO_3 = CO_2 + Ca(NO_3)_2 + H_2O$.
salpeters. Kalk.

Das entweichende Gas kann über Quecksilber oder Wasser aufgefangen werden. Da es bedeutend schwerer ist als die Luft, so kann man es auch, ähnlich wie Chlorgas, einfach in offene Glascylinder leiten.

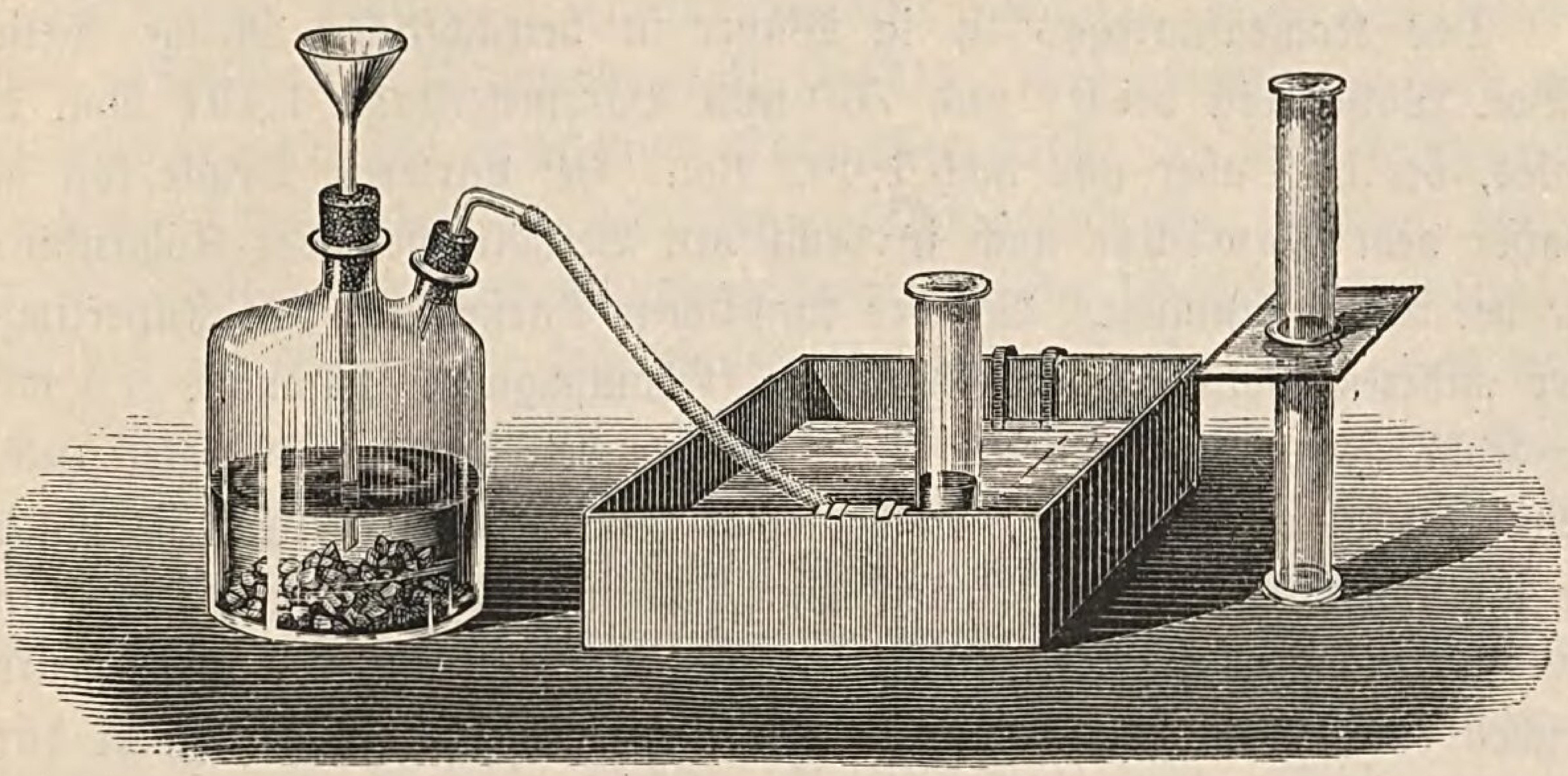


Fig. 16.

Eigenschaften. Die Kohlensäure ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, um die Hälfte schwerer als die atmosphärische Luft (spec. Gew. = 1,53); man kann sie deshalb wie eine Flüssigkeit aus einem Gefäß in ein anderes gießen oder fließen lassen (s. Fig. 16). Färbt blaue Lackmustinktur schwach rot; durch Kohlensäure gerötetes feuchtes Lackmuspapier nimmt beim Trocknen seine blaue Färbung wieder an.

Das Kohlensäuregas ist weder brennbar, noch unterhält es die Verbrennung anderer Körper. Eine in einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder getauchte brennende Kerze erlischt sofort (Mittel, um die Gegenwart von Kohlensäure zu erkennen). Auch die Atmung vermag die Kohlensäure nicht zu unterhalten, weshalb Tiere und Menschen in ihr ersticken. In geringerer Menge eingeatmet, kann sie Schwindel, Betäubung und Ohnmacht hervorrufen. Wie schon erwähnt, enthält die atmosphärische Luft stets eine kleine, unschädliche Menge von Kohlensäure. In Räumen, in welchen sich Kohlensäure entwickelt (Gärungskeller, Brunnen, Bergwerke ꝛc.), oder wo dieselbe aus Ritzen oder Spalten dem Boden entströmt (Hundsgrotte bei Neapel), lagert sich das Gas wegen seines hohen specifischen Gewichtes auf dem Boden und hält sich daselbst längere Zeit. In der Hundsgrotte müssen kleinere Tiere, wie Mäuse, Hunde u. s. w., ersticken, während der Mensch, welcher die über der Kohlensäureschicht befindliche Luft einatmet, daselbst ohne Gefahr sich aufhalten kann. Beim Betreten von Gärungskellern, Hinabsteigen in Brunnen ꝛc. ist Vorsicht geboten, da leicht Erstickung eintreten kann. Durch starken Luftzug oder durch Einbringen von gelöschtem

Kalk (siehe unten) kann man die Kohlensäure entfernen. In wässeriger Lösung in den Magen gebracht, wirkt Kohlensäure günstig auf die Verdauung (Selterswasser, Brausepulver).

Das Kohlensäuregas ist in Wasser in beträchtlicher Menge löslich. 1 Vol. Wasser löst bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,797 Vol. des Gases, bei 15° aber nur noch 1,002 Vol. Bei stärkerem Drucke löst das Wasser dem Gewichte nach in demselben Verhältnisse mehr Kohlensäure, wie der Druck zunimmt. Bei der künstlichen Darstellung von Säuerlingen oder anderen moussierenden Getränken (Champagner, Limonade ꝛc.) wird die Kohlensäure unter starkem Druck in der betreffenden Flüssigkeit gelöst. Beim Stehen an der Luft, rascher noch beim Kochen verliert die Lösung ihr sämtliches Gas. Das Perlen und Schäumen der genannten Getränke, wie auch mancher natürlichen Weine und des Bieres, beruht auf dem Entweichen eines Teils der in ihnen enthaltenen Kohlensäure, verursacht durch das Nachlassen des auf die Flüssigkeit wirkenden Druckes. Wichtig ist die Thatsache, daß kohlensäurehaltiges Wasser (und als solches ist ja auch jedes Quell- und Brunnenwasser zu bezeichnen) von den Bestandteilen des Bodens (z. B. kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk) viel größere Mengen aufzulösen vermag als kohlensäurefreies Wasser.

Bei 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären läßt sich die Kohlensäure zu einer Flüssigkeit verdichten. Dieselbe ist farblos, sehr beweglich, mit Wasser nicht mischbar. Die flüssige Kohlensäure verdunstet außerordentlich schnell und erzeugt dabei eine Kälte von — 79°. Hierdurch erstarrt die nicht verdunstende übrige Flüssigkeit zu einer festen, schneeähnlichen Masse. Die Kohlensäure ist also in allen drei Aggregatszuständen bekannt. Beim Verdunsten eines Gemisches von fester Kohlensäure und Äthyläther unter der Luftpumpe entsteht eine Kälte von — 110°.

In neuerer Zeit wird die flüssige Kohlensäure fabrikmäßig dargestellt und kommt in eisernen Flaschen in den Handel. Sie findet u. a. Verwendung in Bierdruckapparaten, wo sie beim Verzapfen des Bieres wegen ihrer hohen Dampfspannung an die Stelle der verdichteten Luft tritt.

Die Verbindung CO_2, welche wir kurz als Kohlensäure bezeichnen, ist ein Anhydrid, also keine eigentliche Säure. Vollkommen trockenes Kohlensäuregas rötet deshalb trockenes Lackmuspapier nicht, wohl aber geschieht dies bei Hinzutritt von Wasser. Man darf demnach annehmen, daß sich dabei eine eigentliche Säure H_2CO_3 ($= H_2O + CO_2$) bilde, welche allerdings äußerst leicht wieder in Wasser und Kohlensäure-Anhydrid zerfällt. Trockene Kohlensäure vereinigt sich mit vielen Hydroxyden (nicht mit den wasserfreien Oxyden) zu in Wasser teils löslichen, teils unlöslichen kohlen-

sauren Salzen. So z. B. mit Kaliumhydroxyd (Kali) KHO zu kohlensaurem Kali K_2CO_3, wobei zugleich Wasser gebildet wird:

$$2\,KHO + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Gelöschter Kalk, d. i. Calciumhydroxyd CaH_2O_2, liefert mit Kohlensäure unlöslichen kohlensauren Kalk $CaCO_3$. Die wässerige Lösung von Calciumhydroxyd, das sogenannte Kalkwasser, trübt sich beim Hinzutreten von Kohlensäure, indem sich kohlensaurer Kalk ausscheidet. Deshalb benutzt man Kalkwasser, um Kohlensäure nachzuweisen (im Überschuß von Kohlensäure löst sich der gefällte kohlensaure Kalk wieder auf). Bläst man durch eine Glasröhre in Kalkwasser, so trübt sich dasselbe: ein Beweis dafür, daß die ausgeatmete Luft Kohlensäure enthält. Hält man eine glühende Holzkohle in einen Glascylinder und schüttelt hierauf mit Kalkwasser, so trübt sich dasselbe: beim Verbrennen der Kohle ist Kohlensäure entstanden.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, wie aus den oben angeführten Formeln (K_2CO_3, $CaCO_3$, H_2CO_3) hervorgeht. Sie ist eine sehr schwache Säure, da sie durch die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen (als Anhydrid) ausgetrieben wird. Übergießt man z. B. kohlensaures Kali oder kohlensauren Kalk mit Salz- oder Salpetersäure, so entweicht CO_2 unter Aufbrausen. Man benutzt dieses Verhalten, um Kohlensäure in ihren Salzen zu erkennen (Mergelprobe).

Kohlenoxyd CO

entsteht, wenn Kohlenstoff bei gehemmtem Luftzutritt verbrennt:

$$C + O = CO,$$

oder wenn Kohlensäure mit glühenden Kohlen in Berührung kommt:

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

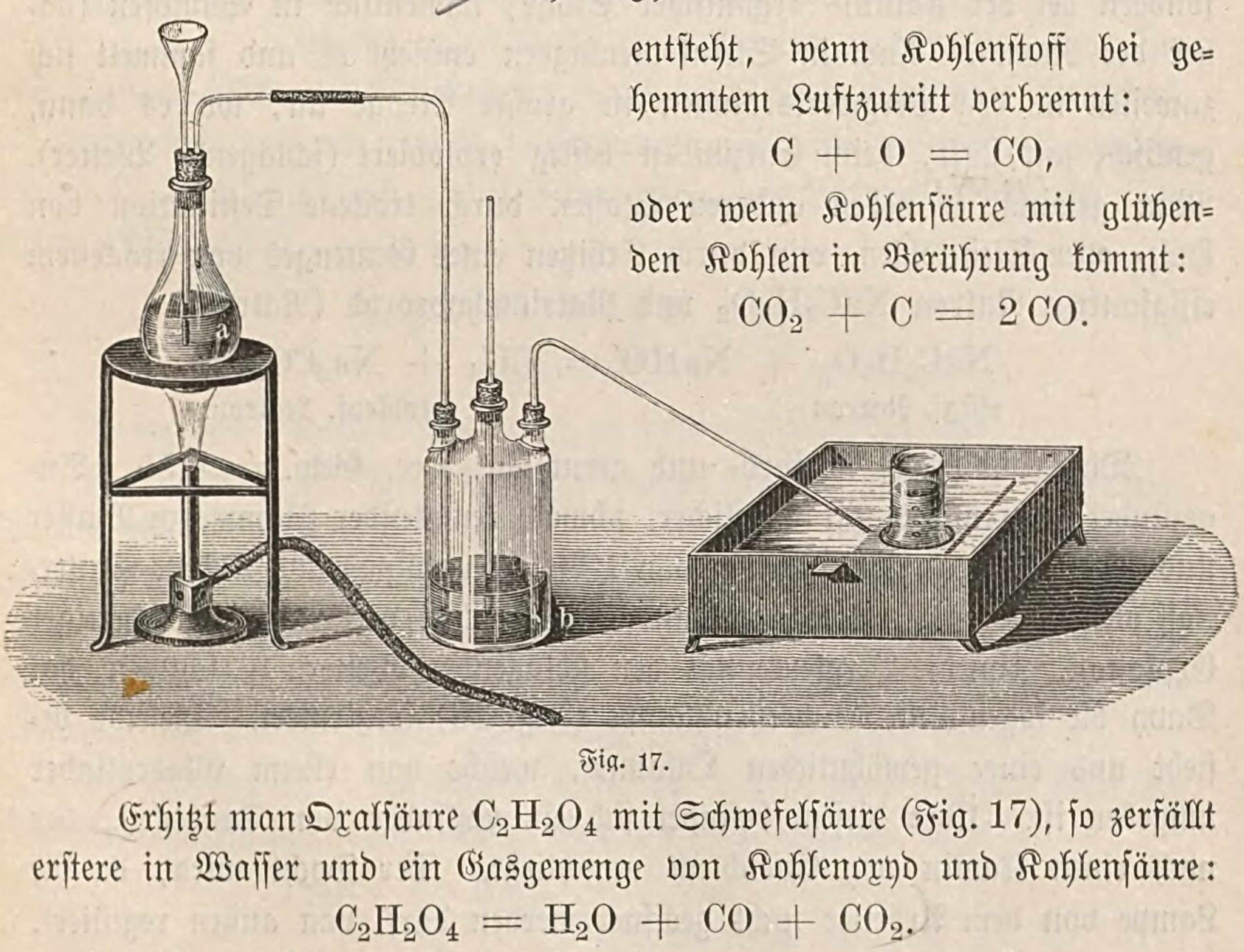


Fig. 17.

Erhitzt man Oxalsäure $C_2H_2O_4$ mit Schwefelsäure (Fig. 17), so zerfällt erstere in Wasser und ein Gasgemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure:

$$C_2H_2O_4 = H_2O + CO + CO_2.$$

Leitet man die beiden Gase durch eine Woulfsche Flasche (b), welche Kalilauge enthält, so verbindet sich die Kohlensäure mit dem Kali, während das Kohlenoxyd entweicht und über Wasser aufgefangen werden kann.

Das Kohlenoxyd ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas; spec. Gew. = 0,97. Verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure. Wirkt beim Einatmen giftig. In geringer Menge eingeatmet, verursacht es Kopfschmerz, in größerer Menge Bewußtlosigkeit und zuletzt den Tod. Die früher häufig vorkommenden Kohlendunstvergiftungen (nach dem Schließen der Ofenklappen, wodurch der Luftzug gehemmt und die Bildung von CO befördert wird) sind auf die Einatmung von Kohlenoxydgas zurückzuführen. Bei Versuchen mit reinem Kohlenoxyd ist deshalb Vorsicht anzuwenden.

Wenn Wasserdampf über glühende Kohlen streicht, so wird derselbe zersetzt, und es entsteht ein Gasgemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd:

$$C + H_2O = 2H + CO.$$

In neuerer Zeit stellt man dieses Gemenge, das sogenannte Wassergas, im großen dar, um es ähnlich wie Leuchtgas zu Heiz- und Beleuchtungszwecken zu verwenden.

Sumpfgas CH_4

bildet sich nicht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, sondern bei der Fäulnis organischer Stoffe, namentlich in Sümpfen (daher der Name). Auch in Steinkohlenlagern entsteht es und sammelt sich zuweilen in den Bergwerksräumen in großer Menge an, wo es dann, gemischt mit Luft, beim Entzünden heftig explodiert (schlagende Wetter). Man gewinnt es neben anderen Stoffen durch trockene Destillation von Holz- oder Steinkohlen, rein durch Erhitzen eines Gemenges von trockenem essigsaurem Natron $NaC_2H_3O_2$ und Natriumhydroxyd (Natron):

$$\underset{\text{essigs. Natron}}{NaC_2H_3O_2} + NaHO = CH_4 + \underset{\text{kohlens. Natron.}}{Na_2CO_3}$$

Das Sumpfgas ist farb- und geruchlos; spec. Gew. = 0,55. Angezündet verbrennt es mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure. Ein Gemenge von 1 Vol. Sumpfgas und 2 Vol. Sauerstoff oder von 1 Vol. Sumpfgas und 10 Vol. Luft verbrennt unter heftiger Explosion. Um die Bergleute vor den schlagenden Wettern zu schützen, hat Davy die sogenannte Sicherheitslampe (Fig. 18) konstruiert. Dieselbe besteht aus einer gewöhnlichen Öllampe, welche von einem Glascylinder umgeben ist. Über diesem befindet sich ein Cylinder von Drahtnetz, der noch einen Kamin von Eisenblech umschließt. Der Docht wird, da die Lampe von dem Arbeiter nicht geöffnet werden darf, von außen reguliert.

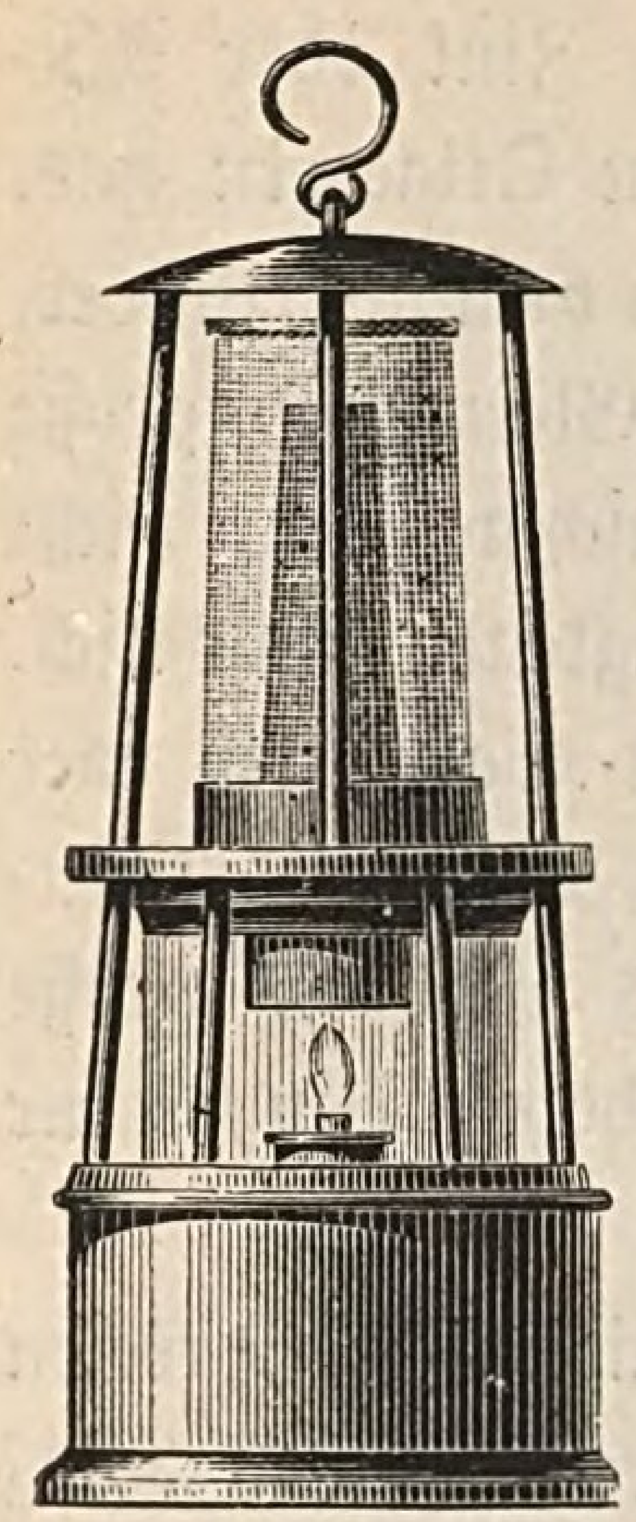


Fig. 18.

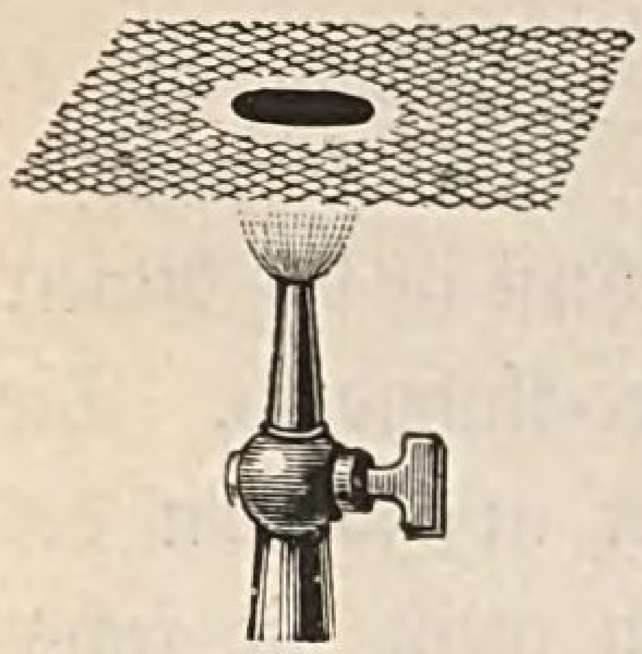


Fig. 19.

Der Schutz, welchen die Lampe gewährt, beruht auf folgendem. Hält man ein Drahtnetz, welches auf den Quadratcentimeter etwa 200 Maschen hat, über eine Gasflamme, so wird das brennende Gas so stark abgekühlt, daß es über dem Drahtnetz nicht mehr brennt (Fig. 19). Wenn daher die Flamme der Lampe auch mit explosivem Gase umgeben ist und dasselbe sich entzündet, so kann doch eine Entzündung außerhalb des Drahtnetzes nicht erfolgen, und der Arbeiter hat Zeit, sich aus den mit schlagenden Wettern gefüllten Räumen zu entfernen.

Schwefelkohlenstoff CS_2.

Diese Verbindung erhält man, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet und das entstehende Gas in einer abgekühlten Vorlage verdichtet. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch; sein Dampf ruft, längere Zeit eingeatmet, Betäubung hervor. Er ist sehr flüchtig und siedet schon bei 48°, entzündet sich leicht und verbrennt mit blauer Flamme zu CO_2 und SO_2. Schwefelkohlenstoff löst Fette, Öle (Entfettung von Wolle und Knochen, Extraktion der Öle aus Samen), Schwefel (Darstellung künstlicher Schwefelkrystalle), Kautschuk, Phosphor und Jod auf; wirkt konservierend auf leicht zersetzliche organische Stoffe (z. B. Fleisch) und findet Anwendung zum Vertilgen schädlicher Insekten (Reblaus).

Silicium.

(Si = 28.)

Wurde von Berzelius 1824 zuerst im freien Zustande erhalten.

Vorkommen. Das Silicium findet sich in der Natur nicht frei, sondern in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäure-Anhydrid und in kieselsauren Salzen (siehe unten). Nächst dem Sauerstoff ist es das in größter Menge und am verbreitetsten vorkommende Element. Ähnlich wie die Verbindungen des Kohlenstoffs in der organischen, spielen die des Siliciums in der anorganischen Natur eine überaus wichtige Rolle.

Darstellung. Amorphes Silicium erhält man, wenn man die Dämpfe von Fluorsilicium $SiFl_4$ über erhitztes Natrium leitet:

$$SiFl_4 + 4\,Na = \underset{\text{Fluornatrium.}}{4\,NaFl} + Si.$$

Löst man das amorphe Silicium in geschmolzenem Zink oder Aluminium auf, so krystallisiert es beim Erkalten in Form von Oktaedern aus.

Eigenschaften. Das amorphe Silicium bildet ein braunes Pulver, das krystallisierte besitzt schwarze Farbe, metallähnlichen Glanz und große Härte (spec. Gew. = 2,5). Das Silicium ist fast unschmelzbar, nicht flüchtig und in Wasser sowie fast allen übrigen Flüssigkeiten unlöslich. Gelöst wird es von einigen schmelzenden Metallen. In Sauerstoff oder Luft erhitzt, verbrennt das amorphe Silicium mit hellem Lichte zu Kieselsäure-Anhydrid SiO_2. Außer zu Sauerstoff hat das Element große Verwandtschaft zu Fluor; mit Stickstoff vermag es sich bei hoher Temperatur direkt zu verbinden.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Siliciums besprechen wir als die bei weitem wichtigsten nur das Kieselsäure-Anhydrid SiO_2 und die eigentliche (vierbasische) Kieselsäure H_4SiO_4.

Kieselsäure-Anhydrid SiO_2

kommt als gemeiner Quarz, Bergkrystall und Amethyst in der Natur sehr verbreitet vor, auch der Sand besteht aus Kieselsäure-Anhydrid. Die erstgenannten Mineralien krystallisieren in Formen des hexagonalen Krystallsystems und zeigen meist die sechsseitige Pyramide allein (Fig. 20) oder in Kombination mit dem sechsseitigen Prisma (Fig. 21). Die Krystalle sind häufig groß, wasserhell, braun, gelb, schwarz, violett, auch trüb, weiß, manchmal undurchsichtig. Der gemeine Quarz erscheint häufig in derben Massen (Quarzfels), die Sandkörner bilden verkittet die verschiedenen Arten des Sandsteins. Der Quarz ist auch ein wesentlicher Bestandteil der Gesteine Granit, Gneis und Glimmerschiefer.

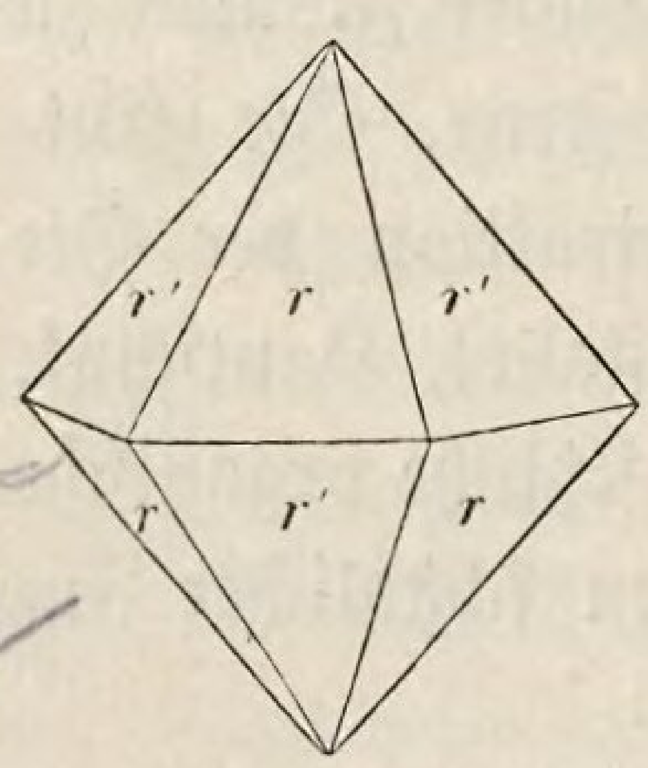


Fig. 20.

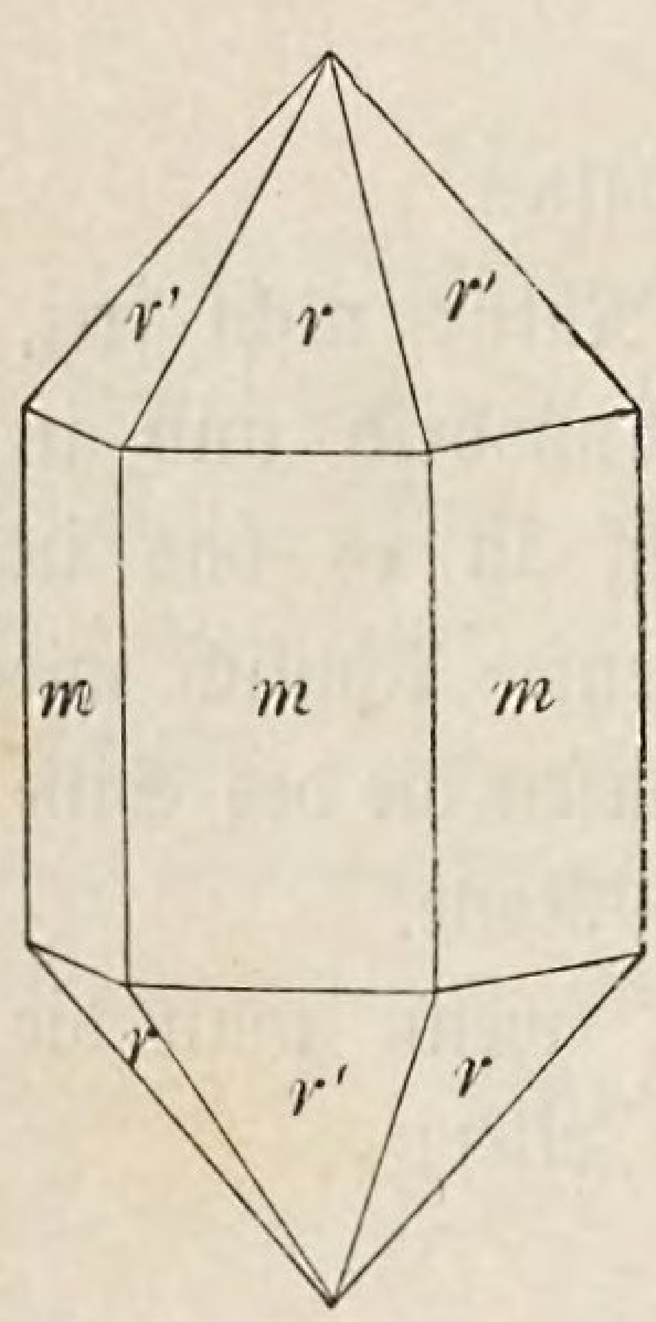


Fig. 21.

Das reine Kieselsäure-Anhydrid ist farb-, geruch- und geschmacklos, ungemein schwer schmelzbar und in Wasser und Säuren, mit Ausnahme der wässerigen Flußsäure, unlöslich. Von schmelzendem Kaliumhydroxyd (Ätzkali) wird es unter Bildung von kieselsaurem Kali gelöst.

Die aus Kieselsäure-Anhydrid bestehenden Mineralien finden Anwendung zur Verfertigung von Schmuckgegenständen, sowie bei der Glas-, Thonwaren- und Porzellanfabrikation.

Kieselsäure H_4SiO_4

entsteht, wenn man zu einer Lösung von kieselsaurem Kali oder Natron (Wasserglas) Salzsäure zusetzt, wobei sie sich in Form eines gallertartigen Niederschlages ausscheidet:

$$\underset{\text{kiesels. Kali}}{K_4SiO_4} + 4\,HCl = \underset{\text{Chlorkalium.}}{4\,KCl} + H_4SiO_4.$$

Die gallertartige Kieselsäure ist in Wasser und Säuren etwas löslich, leicht löslich in Kali- oder Natronlauge (unter Bildung kieselsaurer Salze). Beim Eintrocknen liefert sie eine glasartige, amorphe Masse. Wird sie gelinde erwärmt, so verwandelt sie sich in H_2SiO_3 (zweibasische Kieselsäure $= H_4SiO_4 - H_2O$), beim Glühen geht sie in Kieselsäure-Anhydrid über.

Die Kieselsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr schwache Säure; gewisse Salze derselben, namentlich die in Wasser löslichen, werden selbst durch Kohlensäure zersetzt. In genügender Hitze vermag hingegen das Kieselsäure-Anhydrid wegen seiner Feuerbeständigkeit die Salze aller anderen Säuren zu zerlegen, indem es sich mit den darin enthaltenen Metalloxyden zu kieselsauren Salzen vereinigt und die betreffenden Säuren austreibt.

In naher Beziehung zur eigentlichen Kieselsäure stehen einige Mineralien, welche Kieselsäure-Anhydrid und Wasser (letzteres in wechselnder Menge) enthalten. Dahin gehört zunächst der amorphe **Opal**, ferner Achat, Chalcedon und Feuerstein.

Der **Achat** besteht aus abwechselnden Schichten von krystallisiertem Kieselsäure-Anhydrid und amorpher wasserhaltiger Kieselsäure; **Chalcedon** und **Feuerstein** hingegen aus einem innigen Gemenge dieser beiden Stoffe. Diese Mineralien finden ähnliche Verwendung wie Quarz, Bergkrystall und Amethyst.

Von großer Bedeutung sind die in der Natur als Mineralien oder Gesteine vorkommenden **kieselsauren Salze**, namentlich die des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, Aluminiums und Eisens. Meist sind dieselben **Doppelsalze**, d. h. sie enthalten **mehrere** Metalle zugleich. Dahin gehören z. B. Feldspat, Glimmer, Hornblende, Augit. Ihre Formeln leiten sich teilweise von H_4SiO_4, teilweise von H_2SiO_3, manchmal auch von einer Kombination dieser beiden Säuren ab. Sie sind deshalb häufig recht verwickelt.

Ein **Doppelsalz** entsteht im allgemeinen dadurch, daß zwei Salze **derselben** Säure nach bestimmtem Molekülverhältnisse zu einer Verbindung zusammentreten. Viele Doppelsalze können in der Weise von einem oder mehreren Molekülen einer mehrbasischen Säure abgeleitet werden, daß der Wasserstoff darin durch **zwei** Metalle ersetzt wird, z. B. schwefelsaure Kali-Thonerde $K_2Al_2(SO_4)_4$, abgeleitet von viermal H_2SO_4.

Durch die Verwitterung der kieselsäurehaltigen Mineralien und Gesteine entsteht in Wasser lösliche Kieselsäure neben löslichen kieselsauren

Salzen. Daraus erklärt es sich, daß viele Quell- und Brunnenwasser geringe Mengen Kieselsäure enthalten. Manche *heiße* Quellen, z. B. der Geiser auf Island, sind reich an Kieselsäure, welche sich an den Ausflußöffnungen in traubigen oder tropfsteinartigen amorphen Massen absetzt (*Kieselsinter*).

Vorkommen der Kieselsäure in Pflanzen und Tieren.

Die in der Ackerkrume befindliche lösliche Kieselsäure oder die löslichen kieselsauren Salze werden von den Pflanzen aufgenommen. Deshalb findet sich die Kieselsäure im Pflanzenreiche weit verbreitet. Zu den an Kieselsäure reicheren Pflanzen gehören die Gräser, namentlich die sogenannten sauren Gräser, auch die Farnkräuter, besonders aber die Schachtelhalme, in deren Stengel die Kieselsäure so reichlich abgelagert ist, daß sie als Poliermittel benutzt werden können. Die Oberfläche des spanischen Rohres und des Bambusrohres ist so reich an Kieselsäure, daß sie am Stahl Funken giebt; auch die Rinde der Buchen und die Brennhaare der Nesseln sind dünn verkieselt. Die Festigkeit von Lein und Hanf dürfte teilweise auf den Gehalt an Kieselsäure zurückzuführen sein. Die Asche mancher Gewächse besteht oft zu mehr als der Hälfte aus Kieselsäure. In anderen Pflanzen tritt sie weniger reichlich auf, fehlt aber wohl niemals vollständig. Trotz dieses häufigen und verbreiteten Vorkommens scheint die Kieselsäure doch kein unentbehrlicher Pflanzennährstoff zu sein. Früher schrieb man die Steifigkeit der Gras- und Getreidehalme dem hohen Kieselsäuregehalt derselben zu. Es fand sich jedoch, daß die Halme meist weniger Kieselsäure enthalten als die Blätter, und daß Pflanzen, welche in der Regel viel Kieselsäure enthalten, sich ebenso gut entwickeln, wenn man sie unter Verhältnissen wachsen läßt, wo sie nur Spuren derselben aufnehmen können. Die reichliche Aufnahme von Kieselsäure seitens gewisser Pflanzen dürfte demnach nur eine mehr oder weniger zufällige sein. Die Ansicht, daß das Lagern des Getreides durch einen Mangel an Kieselsäure verursacht werde, hat sich als irrig erwiesen. Es ist dasselbe vielmehr auf ein durch zu dichten Bestand und (infolgedessen) zu schwachen Lichtzutritt bewirktes übermäßiges Längswachstum der Halme zurückzuführen. Bei dem Reichtum des Bodens an Kieselsäure ist es selbstverständlich unsinnig, diese Substanz den Pflanzen als „Düngung" zuführen zu wollen.

Gewisse Algen sind so reich an Kieselsäure, daß sie nach Zerstörung der organischen Substanz zur Bildung mächtiger Ablagerungen (Trippel, Polierschiefer) Veranlassung geworden sind.

Auch im Tierreich ist die Kieselsäure fast allgemein verbreitet, besonders bei den niederen Tieren. Die Panzer gewisser Infusorien bestehen vorwiegend aus Kieselsäure; solche finden sich stellenweise in großen Massen angesammelt (Infusorienerde, Kieselgur bei Berlin, Lüneburg u. a. O.). Bei den höheren Tieren finden sich kleine Mengen im Blut, Harn, in der Galle, größere Mengen in den Haaren und namentlich in den Federn (bis zu 40 % der Asche).

Titan.

(Ti = 48.)

Von Gregor 1791 entdeckt, von Klaproth bald darauf genauer studiert.

Das Titan, eines der selteneren Elemente, findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff als Titansäure-

Anhydrid TiO_2 und als titansaure Salze. Das Titaneisen, welches derb, in Körnern und eingesprengt im Basalt vorkommt, ist nach der Formel $FeTiO_3$ zusammengesetzt und kann als titansaures Eisenoxydul betrachtet werden. Das freie Titan stellt ein eisengraues Pulver dar. Seine Verbindungen weisen einerseits mit denjenigen des Siliciums, andererseits mit denen des Zinns Ähnlichkeit auf. Das Titan gehört zu den wenigen Elementen, welche große Verwandtschaft zu Stickstoff zeigen.

In landwirtschaftlicher Beziehung ist das Titan ebenso wie seine Verbindungen ohne Bedeutung.

Zinn.

(Sn = 117,5.)

Stannum. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Das Zinn findet sich gleichfalls nicht gediegen in der Natur, sondern fast ausschließlich in Verbindung mit Sauerstoff als Zinnstein SnO_2. Aus letzterem wird es durch Reduktion mit Kohle gewonnen. Das Metall hat eine silberweiße Farbe und starken Glanz; ist weich, etwas härter als Blei. Schmelzpunkt 230°. Es hat die Neigung, beim Erstarren zu krystallisieren. Biegt man eine Zinnstange, so nimmt man ein eigentümliches, knirschendes Geräusch wahr, welches von dem krystallinischen Gefüge des Metalles herrührt. Das Zinn ist sehr geschmeidig und läßt sich zu dünnen Blättern (Stanniol) auswalzen, welche zum Verpacken von Seife, Käse, Butter &c. dienen. Bei 200° ist es spröde. Spec. Gew. = 7,29.

Das Zinn verändert sich an der Luft und im Wasser nicht. Wird es jedoch längere Zeit an der Luft geschmolzen, so überzieht es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche). Wegen seiner großen Beständigkeit benutzt man es zum Überziehen (Verzinnen) leicht oxydierbarer Metalle, wie Eisen, Kupfer. In Salzsäure löst sich das Metall zu Zinnchlorür $SnCl_2$, in konzentrierter Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinnoxydul $SnSO_4$. Von Salpetersäure wird es zu weißer, in Salpetersäure unlöslicher sogenannter Metazinnsäure oxydiert.

Wichtige Legierungen des Zinns sind: Bronze (Zinn und Kupfer), Glockenspeise (Zinn, Kupfer und Blei), Britanniametall (Zinn, Antimon und Kupfer), Schnelllot (Zinn und Blei). Das Zinn und die Legierung desselben mit (nicht zu viel) Blei wird zu Zinngeschirren verarbeitet. Das Belegen der Spiegel mit Zinnamalgam geschieht, indem man auf einer horizontalen Marmorplatte eine Stannioltafel ausbreitet, dieselbe mit Quecksilber übergießt und alsdann die Glastafel aufschiebt.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Zinns erwähnen wir die Zinnsäure H_4SnO_4, welche man durch Fällung einer Lösung von Zinnchlorid $SnCl_4$ mit wässerigem Ammoniak erhält; das Zinnsäure-

Anhydrid oder Zinnoxyd SnO_2, welches durch Glühen der Zinnsäure erhalten wird und krystallisiert als Zinnstein vorkommt (auch die Zinnasche besteht daraus); endlich Zinnchlorür $SnCl_2$ (Zinnsalz). Letztere Verbindung hat ein großes Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, und wird deshalb als Reduktionsmittel angewandt. Auch dient sie als Beizmittel in der Färberei.

Das Zinn sowie seine Verbindungen sind für die Pflanzen und Tiere ohne physiologische Bedeutung.

Volumtheorie.

1. Man nimmt an, daß die verschiedenen Stoffe (Verbindungen wie Elemente) nicht bis ins Unendliche teilbar seien, sondern daß man bei fortgesetzter mechanischer Teilung schließlich zu kleinsten Teilchen gelange, welche man Moleküle nennt. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß es jemals gelungen sei, ein einzelnes Molekül zu erhalten; auch die kleinsten Teilchen, welche unserer Wahrnehmung zugänglich sind, betrachten wir noch als ein Aggregat von Molekülen. Man kann als Molekül eines Stoffes auch die kleinste Menge desselben bezeichnen, welche für sich zu existieren im stande ist.

Da man niemals ein einzelnes Molekül oder eine bekannte Anzahl von Molekülen eines Stoffes vor sich hat, so ist es auch nicht möglich, das absolute Gewicht eines solchen kleinsten Teilchens festzustellen. Wohl aber ist es unter gewissen Voraussetzungen möglich, das relative Gewicht der Moleküle einer großen Zahl von Substanzen zu ermitteln, und zwar geht man dabei von den gas- oder dampfförmigen Körpern aus. Während einem jeden festen oder flüssigen Körper sein eigentümlicher Ausdehnungskoefficient zukommt, haben alle Gase den nämlichen, d. h. gleiche Volumina der verschiedenen gasförmigen Körper dehnen sich beim Erhitzen von 0° bis 100° um gleichviel aus. Umgekehrt ziehen sie sich bei gleicher Temperaturerniedrigung um gleichviel zusammen. Auch verhalten sich alle Gase oder Dämpfe bei derselben Zu- oder Abnahme des auf ihnen lastenden Druckes gleich, ihr Volumen nimmt dabei in gleichem Maße ab oder zu.

Diese Thatsachen lassen sich am einfachsten durch die Annahme (Avogadrosche Hypothese) erklären, daß in gleichen Raumteilen der verschiedenen Gase (oder Dämpfe) unter sonst gleichen Bedingungen eine gleiche Anzahl kleinster Teilchen oder Moleküle enthalten sei. Bestimmt man nun das Gewicht gleicher Volumina der verschiedenen gasförmigen Substanzen, bezogen auf eine derselben als

Einheit, d. i. das specifische oder Volumgewicht, so geben die erhaltenen Zahlen zugleich an, in welchem Verhältnis die Gewichte der einzelnen Moleküle jener Stoffe zu einander stehen. Denn, nehmen wir z. B. an, in dem zur Gewichtsbestimmung gewählten Volumen der verschiedenen Körper seien 1000 Moleküle enthalten gewesen, so verhält sich doch das Gewicht von 1000 Molekülen der einen Substanz zu dem Gewichte von 1000 Molekülen der andern wie das Gewicht eines Moleküls der einen Substanz zu dem Gewichte eines Moleküls der andern. Als Vergleichsgröße wählt man das Gewicht eines Volumens Wasserstoff (des leichtesten Gases); indes setzt man dasselbe nicht = 1, sondern (aus einem Grunde, den wir später einsehen werden) = 2. So erhält man z. B. folgende specifische Gewichte, welche nach dem Gesagten gleichzeitig die relativen Molekulargewichte darstellen:

Wasserstoff	2	Schwefligsäure-Anhydrid	64
Chlor	71	Stickstoff	28
Chlorwasserstoff . .	36,5	Ammoniak	17
Sauerstoff	32	Phosphorwasserstoff . .	34
Wasserdampf . . .	18	Sumpfgas	16
Schwefeldampf . .	64	Kohlenoxyd	28
Schwefelwasserstoff .	34	Kohlensäure	44

Setzt man demnach das Gewicht der kleinsten im freien (unverbundenen) Zustande vorkommenden Menge Wasserstoff = 2, so wiegt die kleinste für sich existierende Menge Chlor 71, die kleinste Menge Chlorwasserstoff 36,5 u. s. f.

2. Das Molekül irgend einer chemischen Verbindung ist aber nun nichts Einfaches, sondern etwas Zusammengesetztes, es besteht noch aus kleineren Teilchen zweier oder mehrerer Elemente. So besteht ein Molekül Chlorwasserstoff noch aus Chlor und Wasserstoff, ein Molekül Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff, ein Molekül Schwefligsäure-Anhydrid aus Schwefel und Sauerstoff u. s. w. Die Moleküle einer Verbindung werden nicht durch mechanische, sondern erst durch chemische Teilung in ihre Bestandteile zerlegt.

Die kleinsten Teilchen der Elemente, welche durch chemische Bindung die Moleküle zusammensetzen, bezeichnet man als die Atome derselben. Ein Atom eines Elementes ist also die kleinste Menge desselben, welche in dem Molekül einer chemischen Verbindung vorkommen kann. Ebensowenig, wie man das absolute Gewicht eines Moleküls ermitteln kann, ist man im stande, dasjenige eines Atoms zu bestimmen; wohl aber kann man das relative Atomgewicht der verschiedenen Elemente finden.

Will man z. B. das Atomgewicht des Wasserstoffs bestimmen, so untersucht man (vermittelst der quantitativen chemischen Analyse) zunächst, wie viele Gewichtsteile Wasserstoff in einem Molekül der verschiedenen gas- oder dampfförmigen Verbindungen dieses Elementes enthalten sind. Nun findet man z. B., daß 36,5 Gewichtsteile Chlorwasserstoff einen, 18 Gewichtsteile Wasser zwei, 17 Gewichtsteile Ammoniak drei und 16 Gewichtsteile Sumpfgas vier Gewichtsteile Wasserstoff enthalten. Die geringste in dem Molekül dieser Verbindungen auftretenden Menge Wasserstoff ist also 1 Gewichtsteil, und dies ist auch die geringste Menge dieses Elementes, welche überhaupt in dem Molekül irgend einer seiner Verbindungen vorkommt. 1 ist demnach das Atomgewicht des Wasserstoffs und zugleich die Einheit für die Atomgewichte der übrigen Elemente. Um diese Einheit zu erhalten, mußte man aber das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2 setzen.

Die geringste Menge von Chlor, welche in dem Molekül irgend einer Verbindung desselben vorkommt, sind 35,5 Gewichtsteile. 35,5 ist also das Atomgewicht des Chlors. Ebenso hat man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16, des Schwefels = 32, des Stickstoffs = 14, des Phosphors = 31, des Kohlenstoffs = 12 gefunden.

3. Es ist von großem Interesse, die Atomgewichte der Elemente mit den Molekulargewichten derselben zu vergleichen. Zu dem Zwecke sind in folgender Tabelle einige Beispiele zusammengestellt.

	Molekulargewicht.	Atomgewicht.
Wasserstoff . . .	2	$1 = \frac{2}{2}$
Chlor	71	$35,5 = \frac{71}{2}$
Brom	160	$80 = \frac{160}{2}$
Jod	253	$126,5 = \frac{253}{2}$
Sauerstoff . . .	32	$16 = \frac{32}{2}$
Schwefel . . .	64	$32 = \frac{64}{2}$
Stickstoff . . .	28	$14 = \frac{28}{2}$
Phosphor . . .	124	$31 = \frac{124}{4}$
Arsen	300	$75 = \frac{300}{4}$
Quecksilber . .	200	$200 = \frac{200}{1}$
Cadmium . . .	112	$112 = \frac{112}{1}$

Bei den meisten Elementen ist das Molekulargewicht doppelt so groß wie das Atomgewicht, bei zwei (Phosphor und Arsen) viermal so groß, bei zwei (Quecksilber und Cadmium) gleich dem Atomgewicht. Daraus folgt, daß in der Regel das Molekül eines Elementes aus

zwei Atomen besteht, daß hingegen das Molekül des Phosphors und Arsens vier Atome, das des Quecksilbers und Cadmiums nur ein Atom enthält.

Das Molekül und das Atom eines Elementes stehen nach obigem in der Beziehung zu einander, daß das erstere den kleinsten für sich existierenden, das letztere hingegen den kleinsten in einer Verbindung auftretenden Teil des Elementes darstellt. Die kleinsten Teilchen der unverbundenen Elemente (die Moleküle) bestehen also in der Regel nicht aus einzelnen, sondern aus zwei oder mehreren miteinander vereinigten gleichartigen Atomen.

4. Es giebt eine Reihe von Elementen, welche nicht im gas- oder dampfförmigen Zustande bekannt sind, oder deren specifisches Gewicht in diesem Zustande zu bestimmen man nicht im stande ist, von welchen man überdies keine gas- oder dampfförmigen Verbindungen kennt. Um das Atomgewicht auch solcher Elemente zu ermitteln, muß man deshalb zu anderen Eigenschaften seine Zuflucht nehmen, welche zu dem Atomgewichte in einer gesetzmäßigen Beziehung stehen. Eine solche ist insbesondere die sogenannte specifische Wärme, worunter man diejenige Wärmemenge versteht, welche die Gewichtseinheit (etwa 1 g) eines Körpers erfordert, damit ihre Temperatur um 1° erhöht werde, bezogen auf die für die Gewichtseinheit Wasser erforderliche Wärmemenge.

Man hat gefunden, daß die specifische Wärme der Elemente im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Atomgewichte steht, oder, was dasselbe ist, daß das Produkt, welches man durch Multiplikation der specifischen Wärme mit dem Atomgewicht erhält (die sogenannte Atomwärme), bei allen Elementen (nahezu) gleich ist. So ist z. B. für:

	spec. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
Brom	0,0843	80	6,74
Jod	0,0541	126,5	6,84
Schwefel	0,1776	32	5,68
Phosphor	0,2020	31	6,26
Arsen	0,0814	75	6,11
Quecksilber	0,0319	200	6,38

Will man nun prüfen, ob eine durch die chemische Analyse der Verbindungen eines Elementes gefundene Zahl wirklich das Atomgewicht dieses Elementes darstellt, so wird man zusehen, ob dieselbe, mit der vorher ermittelten specifischen Wärme des betreffenden Elementes multipliziert, annähernd die durchschnittliche Atomwärme 6,4 ergiebt oder nicht. Hat man z. B. für das Eisen das vermutliche Atomgewicht = 56 bestimmt und kennt seine specifische Wärme = 0,1138, so multipliziert man diese

Zahlen miteinander, wobei man als Produkt 6,37 erhält; dieses Resultat lehrt, daß 56 in der That das Atomgewicht des Eisens ist.

5. Wie schon mehrmals erwähnt wurde, verbindet sich ein Volumen Chlorgas mit einem Volumen Wasserstoffgas zu zwei Volumina gasförmiger Salzsäure. Dabei erfährt sowohl das Chlor wie der Wasserstoff eine Verteilung auf das doppelte Volumen. Nach der Ansicht, welche oben entwickelt wurde, erklärt sich dies nun in folgender Weise. Angenommen, ein bestimmtes Volumen Chlor enthalte n Moleküle dieses Elementes, dann enthält ein gleiches Volumen Wasserstoff n Moleküle Wasserstoff, und das doppelte Volumen Salzsäure 2 n Moleküle der Verbindung. Daraus folgt, daß sich je ein Molekül Chlor mit einem Molekül Wasserstoff zu zwei Molekülen Salzsäure verbindet. Ein Molekül Chlor oder Wasserstoff besteht aber aus zwei Atomen. Die beiden gleichartigen Atome trennen sich, und es vereinigt sich nun je ein Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff. Dadurch entstehen zwei Moleküle Salzsäure. Unter Anwendung der uns geläufigen chemischen Zeichen für die Atomgewichte läßt sich dieser Vorgang so darstellen:

$$\begin{Bmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix}.$$

Zwei Volumina Wasserstoff verbinden sich, wie wir gleichfalls schon früher erfuhren, mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumina Wasserdampf. Wir drücken dies jetzt so aus: zwei Moleküle Wasserstoff treten mit einem Molekül Sauerstoff zu zwei Molekülen Wasser zusammen, und stellen den Vorgang ähnlich wie den eben besprochenen dar:

$$\begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix}.$$

Man sieht aus dieser Gleichung auch, daß hierbei nur der Sauerstoff, nicht aber der Wasserstoff eine Verteilung auf ein größeres Volumen erfahren hat.

Ebenso wie in den beiden hier angeführten Beispielen treten die gas- oder dampfförmigen Elemente überhaupt nach einfachen Volumverhältnissen zusammen, und es steht auch das Volumen der entstandenen gas- oder dampfförmigen Verbindung zu dem Gesamtvolumen der unverbundenen Elemente in einer einfachen Beziehung. Dieses Gesetz findet bei unserer Annahme von der gleichen Anzahl Moleküle in gleichen Raumteilen gasförmiger Körper seine einfache Deutung. Es wirken eben 1, 2, 3 . . Moleküle eines Elementes auf 1, 2, 3 . . Moleküle eines andern, und es entstehen dabei 1, 2, 3 . . Moleküle der Verbindung. — Als fernere Beispiele mögen noch dienen:

$$\begin{Bmatrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{N}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} & \mathrm{H}\\ \mathrm{N} & \mathrm{H}\\ & \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} & \mathrm{H}\\ \mathrm{N} & \mathrm{H}\\ & \mathrm{H}\end{Bmatrix}.$$

Ein Molekül Stickstoff liefert mit drei Molekülen Wasserstoff zwei Moleküle Ammoniak.

$$\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}O\\S\\O\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}O\\S\\O\end{matrix}\right\}.$$

Ein Molekül Schwefel vereinigt sich mit zwei Molekülen Sauerstoff zu zwei Molekülen Schwefligsäure-Anhydrid.

Bei allen diesen Vorgängen müssen sich die zu einem Molekül verbundenen gleichartigen Atome erst trennen, ehe sie sich mit anderen Atomen vereinigen können. Hierzu ist aber eine gewisse Kraft notwendig. Daher kommt es, daß häufig zwei Elemente bei gewöhnlicher und manchmal selbst bei höherer Temperatur nicht aufeinander einwirken: die Anziehungskraft zwischen den gleichartigen Atomen ist dann größer als die Kraft der chemischen Verwandtschaft zwischen den ungleichartigen Atomen. Sehr oft bewirkt jedoch die Erhöhung der Temperatur eine Trennung der gleichartigen und die Verbindung der ungleichartigen Atome. Treffen die Atome zweier Elemente in dem Augenblick zusammen, in welchem sie aus einer Verbindung ausgeschieden werden (in statu nascendi), so können sie sich leichter direkt miteinander vereinigen, indem sich nicht erst die gleichartigen zu einem Molekül verbundenen Atome zu trennen brauchen.

6. Bei der qualitativen chemischen Analyse einer Verbindung bestimmt man die Art der in ihr vorhandenen Elemente, bei der quantitativen die Menge, in welcher diese darin enthalten sind. In beiden Fällen stellt man aus der analysierten Verbindung die einzelnen Elemente entweder im freien Zustande dar, oder man scheidet sie in Form anderer, leicht erkennbarer Verbindungen von bekannter Zusammensetzung ab, deren Gewicht man bestimmt, um daraus die Menge der betreffenden Elemente zu berechnen. Auf diese Weise erhält man die prozentische Zusammensetzung der untersuchten Substanz. Als Beispiele hierfür mögen dienen:

1) Kohlensäure-Anhydrid:

Kohlenstoff . . .	27,273
Sauerstoff . . .	72,727
	100,000

2) Salpetersäure:

Wasserstoff . . .	1,587
Stickstoff	22,222
Sauerstoff . . .	76,191
	100,000

3) Schwefelsäure:

Wasserstoff . . .	2,041
Schwefel	32,653
Sauerstoff . . .	65,306
	100,000

4) Salpetersaures Kali:

Kalium	38,614
Stickstoff	13,861
Sauerstoff . . .	47,525
	100,000

Um aus der prozentischen Zusammensetzung einer Verbindung die chemische Formel derselben abzuleiten, dividiert man die prozentischen Mengen der einzelnen Elemente durch deren Atomgewicht und sieht zu, in welchem durch einfache ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse die erhaltenen Quotienten zu einander stehen.

1) 27,273 : 12 = 2,272; 72,727 : 16 = 4,545.
2,272 : 4,545 = 1 : 2 (fast genau).
Demnach erhält die Kohlensäure die Formel CO_2.

2) 1,587 : 1 = 1,587; 22,222 : 14 = 1,587; 76,191 : 16 = 4,761.
1,587 : 1,587 : 4,761 = 1 : 1 : 3.
Folglich: Salpetersäure = HNO_3.

3) 2,041 : 1 = 2,041; 32,653 : 32 = 1,020; 65,306 : 16 = 4,082.
2,041 : 1,020 : 4,082 = 2 : 1 : 4 (fast genau).
Schwefelsäure = H_2SO_4.

4) 38,614 : 39 = 0,990; 13,861 : 14 = 0,990; 47,525 : 16 = 2,970.
0,990 : 0,990 : 2,970 = 1 : 1 : 3.
Salpetersaures Kali = KNO_3.

Hat man auf diese Weise die chemische Formel der Verbindung festgestellt, so kommt es noch darauf an, zu prüfen, ob dieselbe auch ein Molekül der Verbindung darstellt, d. h. ob das specifische Gewicht der Verbindung im gas- oder dampfförmigen Zustande (bezogen auf Wasserstoff = 2) gleich ist dem Gesamtgewichte der in der Formel auftretenden Atome. So ist z. B. das specifische Gewicht des Kohlensäure-Anhydrids = 44, und dies ist auch die Summe der Atomgewichte in der Formel CO_2 ($12 + 2 \cdot 16 = 44$); demnach stellt CO_2 in der That ein Molekül Kohlensäure-Anhydrid dar. Da, wo man nicht im stande ist, das specifische Gewicht der Verbindung im gas- oder dampfförmigen Zustande zu bestimmen, sucht man die Molekularformel aus gewissen chemischen oder krystallographischen Analogien abzuleiten.

7. Wenn zwei oder mehrere Elemente zu einer Verbindung zusammentreten, so wirken stets Moleküle derselben aufeinander ein, und es entstehen auch Moleküle der Verbindung. Will man deshalb einen solchen Vorgang durch eine chemische Gleichung darstellen, so muß man streng genommen auch alle dabei thätigen Stoffe nach Molekülen schreiben. Weil z. B. ein Molekül Chlor auf ein Molekül Wasserstoff einwirkt und dabei zwei Moleküle Salzsäure entstehen, so muß die betreffende Gleichung lauten:

$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl$ (nicht aber: $Cl + H = HCl$).

Ebenso müßte die Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff dargestellt werden durch:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \text{ (nicht: } 2H + O = H_2O\text{)}.$$

Für die Entstehung des Phosphorsäure-Anhydrids beim Verbrennen des Phosphors würde man die Gleichung erhalten:

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5 \text{ (nicht: } 2P + 5O = P_2O_5\text{)}.$$

Selbstredend bleibt das Gewichtsverhältnis der aufeinander wirkenden Elemente und der entstehenden Verbindung das nämliche, mag man die Gleichung nach Atomen oder Molekülen schreiben. Da aber die Molekulargleichungen verwickelter erscheinen als die (bisher von uns gebrauchten) Atomgleichungen, und deshalb einen chemischen Vorgang weniger übersichtlich darstellen, so hat man vielfach an den Atomgleichungen festgehalten, und dies wollen auch wir im folgenden thun. Es ist wohl kaum notwendig, zu bemerken, daß auch in diesen Gleichungen die Verbindungen stets nach ganzen Molekülen aufgeführt werden.

VI. Natriumgruppe.

(Gruppe der Alkalimetalle.)

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
7	Lithium Li	Lithiumoxyd Li_2O	Lithiumhydroxyd $LiHO$	Chlorlithium $LiCl$	schwefels. Lithion Li_2SO_4	kohlens. Lithion Li_2CO_3
23	Natrium Na	Natriumoxyd Na_2O	Natriumhydroxyd $NaHO$	Chlornatrium $NaCl$	schwefels. Natron Na_2SO_4	kohlens. Natron Na_2CO_3
39	Kalium K	Kaliumoxyd K_2O	Kaliumhydroxyd KHO	Chlorkalium KCl	schwefels. Kali K_2SO_4	kohlens. Kali K_2CO_3
85	Rubidium Rb	Rubidiumoxyd Rb_2O	Rubidiumhydroxyd $RbHO$	Chlorrubidium $RbCl$	schwefels. Rubidiumoxyd Rb_2SO_4	kohlens. Rubidiumoxyd Rb_2CO_3
132,5	Cäsium Cs	Cäsiumoxyd Cs_2O	Cäsiumhydroxyd $CsHO$	Chlorcäsium $CsCl$	schwefels. Cäsiumoxyd Cs_2SO_4	kohlens. Cäsiumoxyd Cs_2CO_3

Die (einwertigen) Elemente dieser Gruppe kommen wegen ihrer großen Neigung, sich mit anderen Elementen zu verbinden, niemals im freien Zustande in der Natur vor. Sie sind leicht schmelzbar, mit Ausnahme des Rubidiums leichter als Wasser

und besitzen einen starken Metallglanz, den sie aber, der Luft ausgesetzt, bald verlieren, indem sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydieren. Sie lassen sich leicht entzünden und zersetzen das Wasser schon in der Kälte unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden (Alkalien), welche in Wasser leicht löslich sind und sich bei hoher Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Diese Hydroxyde sind die stärksten Basen; deshalb gebraucht man das Wort „alkalisch“ oft zur Bezeichnung stark basischer Eigenschaften überhaupt. So spricht man von „alkalischer Reaktion“ (statt „basischer Reaktion“), worunter man hauptsächlich die Eigenschaft einer Substanz versteht, in wässeriger Lösung roten Lackmus blau zu färben. Die Salze dieser Metalle sind fast sämtlich in Wasser löslich. Die kohlensauren Salze verlieren beim Glühen ihre Kohlensäure nicht. — Kalium, Rubidium und Cäsium sind in fast allen ihren Verbindungen isomorph; Natrium macht in den einfacheren Verbindungen häufig eine Ausnahme, doch sind die komplizierteren den entsprechenden Kaliumverbindungen gleichfalls isomorph. — Von Interesse ist auch, daß das Atomgewicht des Natriums das Mittel zwischen dem des Lithiums und Kaliums $\left(23 = \frac{7 + 39}{2}\right)$ und das Atomgewicht des Rubidiums nahezu das Mittel zwischen dem des Kaliums und Cäsiums ist $\left(85 \text{ fast} = \frac{39 + 132{,}5}{2}\right)$.

Da das Natrium und Kalium die weitaus wichtigsten Glieder dieser Gruppe sind, so werden sie im folgenden zuerst besprochen.

Natrium.

(Na = 23.)

Wurde 1807 zuerst von Davy mittelst der Elektrolyse (Zerlegung durch den elektrischen Strom) aus Natriumhydroxyd dargestellt.

Vorkommen. Verbindungen des Natriums kommen in der Natur sehr verbreitet vor, namentlich ist es das Chlornatrium, welches im festen Zustande oder in Wasser gelöst vielfach und an einzelnen Stellen der Erde in großer Menge auftritt (siehe unten). Chlornatrium kommt auch in den Pflanzen, namentlich in den See- und Strandpflanzen vor; der Tierkörper enthält diese Verbindung als einen konstanten und unentbehrlichen Bestandteil.

Darstellung. Das Natrium wird dargestellt durch Glühen von kohlensaurem Natron Na_2CO_3 mit Kohle und kohlensaurem Kalk in schmiedeeisernen Retorten. Dabei entsteht Kohlenoxydgas und freies Natrium ($Na_2CO_3 + 2\,C = 2\,Na + 3\,CO$), welch letzteres bei der angewandten hohen Temperatur dampfförmig wird und überdestilliert. Es wird in Vorlagen aufgefangen, welche, um eine Oxydation des Metalls zu verhindern, mit Petroleum gefüllt sind.

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweißes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches sich an der Luft sofort oxydiert. Es schmilzt bei 95,6° und verwandelt sich in der Rotglühhitze

in Dampf; spec. Gew. = 0,97. Wasser wird von ihm unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Natriumhydroxyd NaHO zersetzt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme. Wegen seiner großen Neigung, sich zu oxydieren, wird es unter Petroleum aufbewahrt. Auch zu Schwefel und Chlor zeigt das Natrium große Verwandtschaft. — In neuerer Zeit wird es in großer Menge als Reduktionsmittel bei der Darstellung von Aluminium und Magnesium benutzt.

Verbindungen. Die Verbindung des Natriums mit Sauerstoff, das Natriumoxyd Na_2O, entsteht, wenn sich das Metall an völlig trockener Luft oxydiert; es ist eine grauweiße, in hoher Temperatur schmelzbare Masse, welche sich in Berührung mit Wasser sofort in Natriumhydroxyd verwandelt. So wenig Bedeutung das Natriumoxyd für uns besitzt, um so wichtiger ist das Natriumhydroxyd. Außer diesem werden wir im folgenden besprechen: Chlornatrium, kohlensaures, salpetersaures, schwefelsaures, unterschwefligsaures, phosphorsaures und kieselsaures Natron.

Natriumhydroxyd NaHO (Natron).

Die Entstehung dieser Verbindung bei der Einwirkung von Natrium auf Wasser ($Na + H_2O = NaHO + H$) wurde schon mehrfach erwähnt. Im großen wird Natron dargestellt, indem man eine Lösung von kohlensaurem Natron mit Kalkmilch (d. i. in Wasser verteilter gelöschter Kalk) in einem eisernen Kessel kocht und die durch Absetzen des gebildeten kohlensauren Kalks geklärte Flüssigkeit (Natronlauge) in einer Silberschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird geschmolzen und in Formen gegossen.

Die Einwirkung des gelöschten Kalks (Calciumhydroxyd) auf kohlensaures Natron findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{kohlens. Natron}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{CaH_2O_2} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaHO} + \underset{\text{kohlens. Kalk.}}{CaCO_3}$$

Das Natriumhydroxyd ist eine weiße, salzähnliche Masse, ziemlich leicht schmelzbar, in starker Glühhitze flüchtig. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird an der Luft feucht, ohne jedoch völlig zu zerfließen. Dabei verwandelt es sich allmählich in kohlensaures Natron, indem es aus der Luft Kohlensäure aufnimmt. Die wässerige Lösung des Hydroxyds (Natronlauge) ist sehr stark ätzend und zerstört die meisten organischen Substanzen (Kork, Papier, Haut, Fleisch, Fett u. s. w.), auch greift sie in der Hitze Glas, Porzellan und die meisten Metalle an. Das Natriumhydroxyd ist eine der stärksten Basen, färbt noch in sehr verdünnter Lösung roten Lackmus blau und hat große Neigung, mit Säuren Natriumsalze zu bilden. Deshalb zersetzt es in der Regel andere Salze, indem sich ein Natriumsalz der

betreffenden Säure bildet und das vorhandene Metall in Form eines Hydroxyds ausgeschieden wird, z. B.:

$$\underset{\text{schwefels. Eisenoxydul}}{FeSO_4} + 2\,NaHO = \underset{\text{schwefels. Natron}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Eisenhydroxydul}}{FeH_2O_2}$$

Das Natriumhydroxyd findet mannigfache Verwendung zu chemischen und gewerblichen Zwecken.

Chlornatrium ClNa (Kochsalz)

kommt in der Natur sehr reichlich und weit verbreitet vor. Im festen Zustande bildet es das Steinsalz, welches in Würfeln krystallisiert, meist aber in körnigen und faserigen Massen, in Platten, sowie eingesprengt auftritt. Es wird bergmännisch gewonnen. Als wichtige Fundorte sind zu nennen: Staßfurt; die daselbst erbohrte Steinsalzlagerstätte zerfällt in zwei Etagen: die obere der sogenannten Abraumsalze (zerfließliche Magnesia- und Kalisalze) und die untere des Steinsalzes. Die Gesamtmächtigkeit wird auf 400 m geschätzt. — Cardona in Catalonien; das Steinsalz tritt hier, während es sonst fast überall dem Schoße der Erde eingelagert ist, in beträchtlichen Felsmassen zu Tage. Der Salzberg ist circa 180 m hoch, hat eine Stunde Umfang und gleicht einem Gletscher mit seinen Pyramiden und Hörnern des reinsten Salzes. — Wieliczka in Galizien; dieses Steinsalzlager gehört zu den mächtigsten, die es giebt. Wollte man alle Baue durchschreiten, so müßte man 86 deutsche Meilen machen. Das Salz ist stellenweise 400 m mächtig. — Das Steinsalz findet sich auch als Auswitterung des Bodens in den Steppen am Kaspisee, in den Wüsten Afrikas und an anderen Orten. Häufiger noch als im festen Zustande kommt das Kochsalz in Wasser gelöst vor, und zwar in den Salzquellen oder Salzsolen, den Salzseen und im Meerwasser.

Sind die Solen reich an Salz, so werden sie direkt auf Kochsalz verarbeitet, indem man sie in eisernen Pfannen zur Krystallisation eindampft. Sind sie hingegen, wie es häufig der Fall ist, zu arm, so läßt man sie, um Brennmaterial zu sparen, erst an der Luft bis zu einem gewissen Grade verdunsten. Diese Konzentration wird auf sogenannten Gradierwerken (Fig. 22) vorgenommen. Dieselben bestehen aus Balkengerüsten, deren Zwischenräume mit Dornen ausgefüllt sind. Die Sole wird in Rinnen, welche sich über die ganze Dornenwand hinziehen, hineingepumpt, aus denen sie aus vielen kleinen Einschnitten auf die Dornen und von diesen in ein großes Reservoir herabträufelt. Die Gradierwerke werden gewöhnlich senkrecht zur herrschenden Windrichtung aufgestellt. Durch die Berührung mit der Luft verdunstet ein großer Teil des Wassers, und man

erhält eine konzentrierte Salzlösung. Gleichzeitig setzen sich Verunreinigungen (schwefelsaurer und kohlensaurer Kalk) an die Dornen an (Dornenstein). Ist die Sole konzentriert genug, so schreitet man zum Eindampfen in Pfannen. Dabei scheiden sich trichterförmige (aus aneinandergereihten Würfelchen bestehende) Kochsalzkrystalle an der Oberfläche der Lösung ab, welche, sobald sie groß und schwer genug sind, zu Boden sinken. Man schöpft sie von Zeit zu Zeit aus und läßt sie in Körben abtropfen.

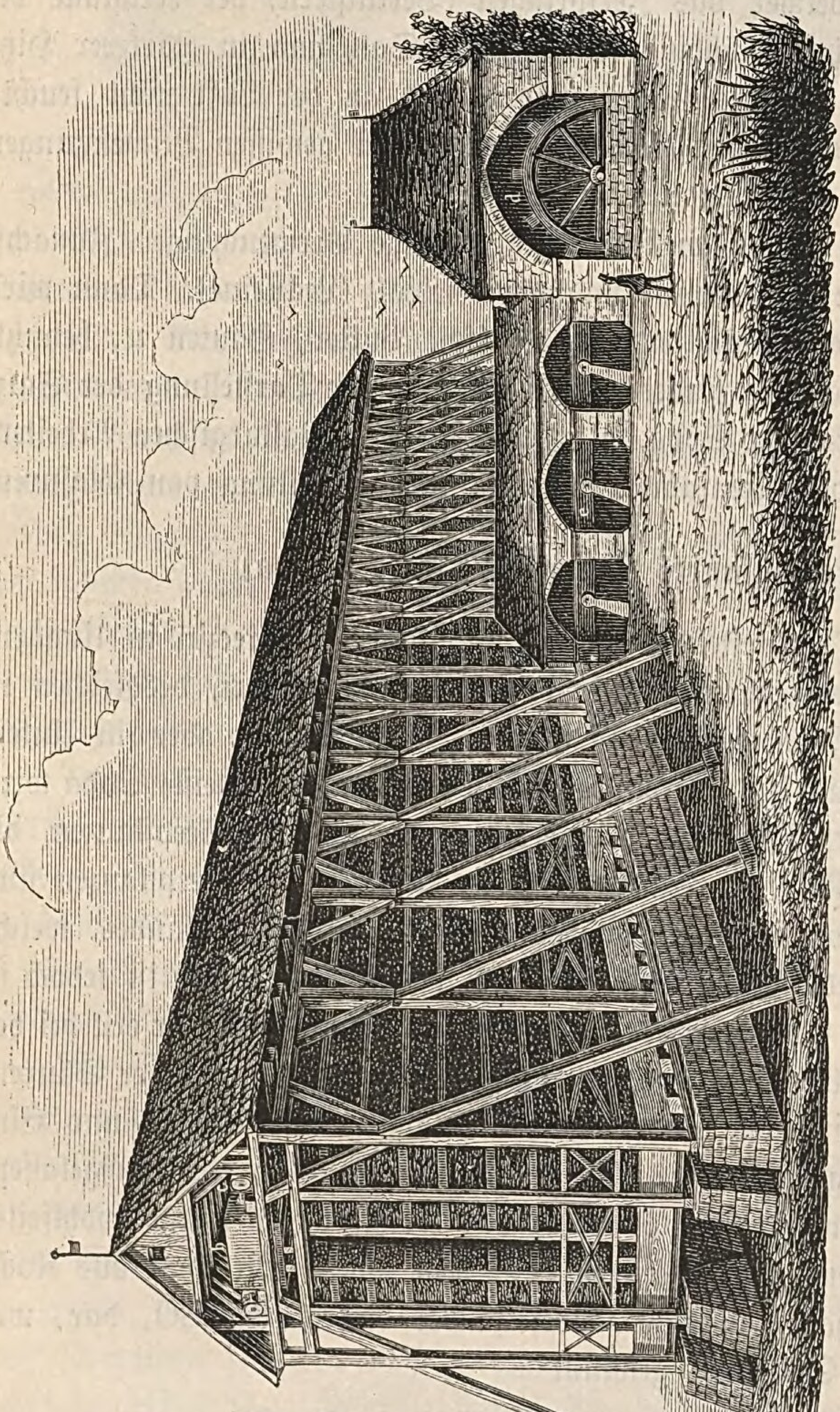


Fig. 22.

Auch aus Meerwasser, welches durchschnittlich 2,7 % Chlornatrium gelöst enthält, kann unter gewissen klimatischen Verhältnissen Kochsalz (Seesalz) gewonnen werden. Dies geschieht in heißen Gegenden in den sogen. Salzgärten, das sind flache Bassins, welche mit Seewasser gefüllt werden. Das Wasser verdunstet durch die Sonnenhitze. In kalten Gegenden läßt man das Seewasser gefrieren, wodurch sich fast salzfreies Eis abscheidet, und versiedet die konzentriertere Sole.

Das Kochsalz löst sich in etwa $2\frac{3}{4}$ Teilen kaltem Wasser; auch heißes Wasser löst kaum mehr davon. Die gewöhnlichen Kochsalzkrystalle schließen etwas Mutterlauge ein; infolgedessen bildet sich beim Erhitzen im Innern derselbe Dampf, welcher das Zerspringen (Verknistern) der Krystalle bewirkt. In schwacher Glühhitze schmilzt das Salz und in stärkerer Hitze verflüchtigt es sich. Reines Chlornatrium wird an der Luft nicht feucht; das Feuchtwerden des rohen Kochsalzes rührt von gewissen Beimengungen (Chlorcalcium und Chlormagnesium) her.

Das Kochsalz findet vielfache und wichtige Verwendung. Zunächst dient es als Würze der Speisen und als Viehsalz (Lecksteine). Dann wird es zum Konservieren (Einsalzen) von Fleisch, Butter, Häuten 2c. benutzt. In der Industrie endlich findet es Anwendung zur Darstellung der Salzsäure, des Salmiaks, der Soda, als Zuschlag bei metallurgischen Arbeiten, bei der Glas- und Seifenfabrikation und zur Herstellung von Glasuren.

Kohlensaures Natron Na_2CO_3 (Soda)

findet sich ziemlich verbreitet in der Natur: so bei Debreczin in Ungarn, wo es in der heißen Jahreszeit aus dem Boden auswittert, desgleichen in den Steppen von Armenien und Ostindien, hauptsächlich aber in Unterägypten als Rückstand der eintrocknenden Natronseen. Die meiste Soda wird jedoch künstlich dargestellt, und zwar 1) aus der Asche der Seepflanzen, die man in England Kelp, in Frankreich Varec nennt. Die Seepflanzen sind reicher an Natriumverbindungen, als die Gewächse des Binnenlandes, welche mehr Kaliumverbindungen enthalten. Das kohlensaure Natron ist jedoch in den Pflanzen nicht fertig gebildet vorhanden, es entsteht vielmehr erst bei der Verbrennung derselben aus den Natriumsalzen gewisser organischer Säuren. Aus der Asche wird die Soda durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der Lösung gewonnen. Dieser Betrieb hat jedoch sehr nachgelassen, seitdem man gelernt hat, die Soda 2) aus Kochsalz reiner und wohlfeiler darzustellen (Leblancsches Verfahren). Zu dem Zweck stellt man aus Kochsalz und Schwefelsäure zunächst schwefelsaures Natron Na_2SO_4 dar, wobei man nebenbei Salzsäure gewinnt:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = 2\,HCl + Na_2SO_4.$$

Sodann wird das schwefelsaure Natron mit Kohle und kohlensaurem Kalk in einem Flammofen (Fig. 23) erhitzt. Dabei wird das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium Na_2S reduciert, welches sich mit kohlensaurem Kalk zu Schwefelcalcium CaS und kohlensaurem Natron umsetzt:

$$\text{a)}\ Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO,$$

$$\text{b)}\ Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

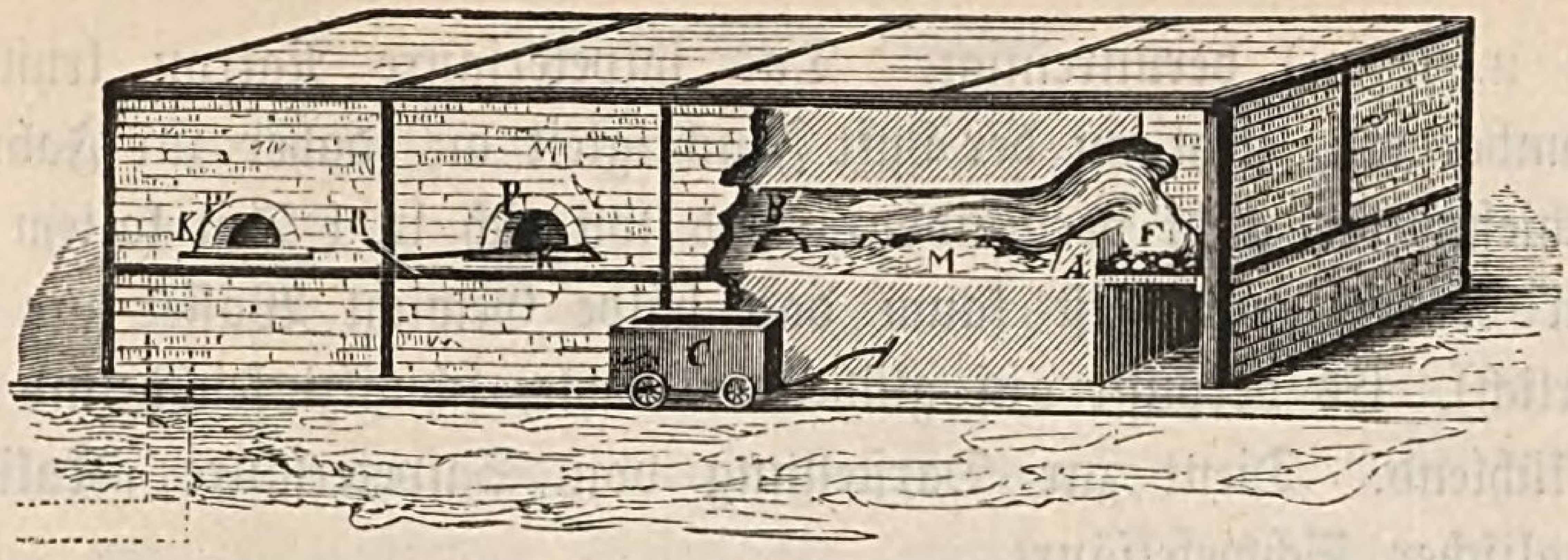


Fig. 23.

Gleichzeitig zerfällt bei der hohen Temperatur ein Teil des angewandten kohlensauren Kalks in Calciumoxyd CaO und Kohlensäure-Anhydrid. Das Calciumoxyd verbindet sich mit dem Schwefelcalcium zu unlöslichem Calciumoxysulfid $CaO \cdot 2\,CaS$, von welchem sich das kohlensaure Natron durch Auslaugen trennen läßt. Durch Abdampfen der gewonnenen Lösung erhält man große durchsichtige Krystalle von Soda, welche nach der Formel $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$ zusammengesetzt sind. Das chemisch gebundene Wasser bezeichnet man als Krystallwasser (siehe S. 24); es entweicht allmählich und teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur — wobei die Krystalle sich zuerst mit einer weißen Rinde bedecken und schließlich zu Pulver zerfallen (verwittern) —, vollständig beim Glühen (calcinierte Soda).

Das kohlensaure Natron ist in Wasser, namentlich in heißem, leicht löslich, die krystallisierte Soda schmilzt schon bei 50^0 in ihrem Krystallwasser. Die Soda reagiert stark basisch, indem die schwache Kohlensäure die basischen Eigenschaften des Natrons nicht völlig aufzuheben vermag; sie schmeckt ätzend (laugenartig) und löst Fett, Schmutz u. s. w. auf (Anwendung beim Reinigen der Wäsche).

Die Soda bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung fast aller übrigen Natriumsalze, da die schwache Kohlensäure sehr leicht durch irgend eine andere Säure ausgetrieben werden kann. Auch findet die Soda wichtige Anwendung in der Seifensiederei (zur Herstellung der sogenannten harten Seife), in der Glasfabrikation, als Beizmittel in der Färberei u. s. w.

Leitet man Kohlensäuregas in eine Lösung von kohlensaurem Natron, so entsteht saures kohlensaures oder doppelt kohlensaures Natron $HNaCO_3$. Dasselbe findet sich gelöst in vielen Mineralwassern. Es wird zur Darstellung von künstlichem Mineralwasser und zur Bereitung von Brausepulver (doppelt kohlensaures Natron mit Weinsäure) benutzt.

Salpetersaures Natron $NaNO_3$ (Natronsalpeter).

Dieses Salz findet sich in ausgedehnten und bis 1 m dicken Ablagerungen in Chili (Chilisalpeter) und Peru. Der rohe Chilisalpeter ist jedoch stets durch eine Reihe anderer Salze (Chlornatrium, schwefelsaures

Natron u. s. w.) verunreinigt. Das salpetersaure Natron krystallisiert in Rhomboedern, zieht an der Luft Feuchtigkeit an (daher zur Fabrikation von Schießpulver nicht verwendbar) und löst sich in 1 Teil kaltem Wasser auf (in der Siedehitze ist kaum das halbe Gewicht Wasser zur Lösung erforderlich). Es verpufft auf glühender Kohle, schmilzt leicht und schmeckt salzig kühlend. Dient zur Darstellung von Salpetersäure, Kalisalpeter und englischer Schwefelsäure.

Landwirtschaftlich wichtig ist seine Anwendung als stickstoffhaltiges Düngmittel.

Schwefelsaures Natron Na_2SO_4 (Glaubersalz)

kommt in der Natur als Auswitterung auf Gesteinen, in Lagern abwechselnd mit Steinsalz, gelöst in manchen Mineralquellen und Salzseen (Marienbad, Karlsbad, Eltonsee auf der linken Seite der untern Wolga) vor. Wird dargestellt durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure (siehe kohlensaures Natron). Es krystallisiert mit 10 Molekülen Krystallwasser ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$); die Krystalle verwittern an der Luft zu einem weißen Pulver. Ist in Wasser sehr leicht löslich, namentlich bei 33° (oberhalb und unterhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit ab). Das wasserhaltige Salz schmilzt in seinem Krystallwasser. Schmeckt salzig bitter. Findet Anwendung als Arzneimittel und bei der Glasfabrikation.

Unterschwefligsaures Natron $Na_2S_2O_3$

entsteht, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natron Na_2SO_3 mit Schwefel kocht:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

In Wasser leicht lösliches Salz. Findet Anwendung in der Chlorbleiche, um den gebleichten Stoffen das anhängende Chlor zu entziehen (Antichlor), sowie in der Photographie zum Fixieren der Bilder (es löst Chlor- und Jodsilber auf). Hinsichtlich seiner Zersetzung durch Salzsäure siehe Seite 35.

Phosphorsaures Natron.

Von den drei möglichen Natriumsalzen der Phosphorsäure ist das bekannteste und wichtigste das einfach saure phosphorsaure Natron Na_2HPO_4, welches durch Sättigen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt wird. Es krystallisiert mit 12 Molekülen Krystallwasser in großen durchsichtigen Säulen, ist in Wasser leicht löslich und zeigt schwach basische Eigenschaften. Kommt im tierischen Körper als Bestandteil des Blutes und in tierischen Ausscheidungen, z. B. im Harn, vor.

Kieselsaures Natron

erhält man durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Natron oder Soda. Je geringer der Kieselsäuregehalt, um so leichter löst sich die Verbindung in Wasser. Das sogenannte Natronwasserglas ist im allgemeinen nach der Formel Na_2SiO_3 zusammengesetzt; es ist in Wasser leicht löslich und wird schon durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt. Die Lösung benutzt man zum Überziehen leicht entzündlicher Gegenstände (Holz, Leinwand u. a.), um diese vor dem Verbrennen zu schützen. Kieselsaures Natron tritt nicht als solches in der Natur auf, wohl aber finden sich häufig kieselsaure Salze, welche neben Natrium noch ein oder mehrere andere Metalle enthalten. Dahin gehört z. B. der Albit (Natronfeldspat), welcher nach der Formel $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ zusammengesetzt ist und im triklinen System krystallisiert, der diesem nahestehende kalkhaltige Oligoklas (Kalknatronfeldspat) u. a.

Bedeutung des Natriums beziehungsweise der Natriumverbindungen für die Pflanzen und Tiere.

Hinsichtlich der Pflanzen, wenigstens der landwirtschaftlichen Kulturgewächse, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß Natriumverbindungen für dieselben entbehrlich sind, daß also das Natrium nicht zu den notwendigen Pflanzennährstoffen gehört. Man findet zwar in allen Pflanzen Natriumsalze (in bedeutender Menge in den Seepflanzen), jedoch sind dieselben darin ziemlich gleichmäßig verteilt, und es gelingt, Pflanzen in möglichst natriumfreien Nährstofflösungen zur normalen Entwicklung zu bringen. Auch hat sich gezeigt, daß Pflanzen, denen nur ganz geringe Spuren von Natriumverbindungen zugänglich waren, ebensogut gediehen, wie solche der nämlichen Art, wenn man ihnen jene Verbindungen reichlich zuführte. Die in gewissen Pflanzen auftretenden größeren Mengen von Natriumverbindungen richten sich, wie es scheint, nach dem Natriumgehalte des Bodens. Chlornatrium übt in verdünnter Lösung zuweilen eine vorteilhafte Wirkung auf die Vegetation (besonders der Wiesen) aus (Kochsalzdüngung). Es macht nämlich gewisse im Boden befindliche Stoffe, wie Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Kali, löslich und erleichtert dadurch den Eintritt notwendiger Pflanzennährstoffe in die Wurzeln. In konzentrierter Lösung wirkt das Kochsalz hingegen schädlich, weil dadurch eine Auslaugung des Bodens stattfindet.

Im tierischen Organismus spielen gewisse Verbindungen des Natriums eine wichtige Rolle, was schon aus dem natürlichen Verlangen der Menschen und Tiere nach Kochsalz hervorgeht. Zunächst ist das Chlornatrium im tierischen Körper sehr verbreitet, namentlich reich daran sind der Speichel, der Magensaft (welchem es die zur Verdauung nötige Salzsäure liefert), das Blut, der Harn. Unter den Haustieren zeigen die Wiederkäuer, namentlich die Schafe, ein besonderes Bedürfnis nach Kochsalz (Salzlecke). Auch kohlensaures Natron findet sich im tierischen Organismus, so im Blute, wo es der Träger der Kohlensäure zu sein scheint, indem es damit saures kohlensaures Natron bildet. Phosphorsaures Natron, welches gleichfalls im Blute vorkommt, scheint daselbst eine ähnliche Rolle wie das kohlensaure Salz zu spielen.

Kalium.

(K = 39.)

Zuerst 1807 von Davy durch Elektrolyse des Kaliumhydroxyds erhalten.

Vorkommen. Verbindungen des Kaliums finden sich in der Natur sehr verbreitet. Kieselsaures Kali enthalten z. B. der Orthoklas (gemeiner Feldspat) und der Muskovit (Kaliglimmer), welche beide an der Zusammensetzung vieler Gesteine wesentlichen Anteil haben; Chlorkalium kommt vor als Sylvin und im Carnallit, welche sich besonders reichlich zu Staßfurt finden. Salpetersaures Kali findet sich in größerer Menge z. B. in Ostindien. Durch die Verwitterung der Gesteine gelangen Kaliumverbindungen in die Ackerkrume, aus welcher sie in die Pflanzen übergehen, die ohne Kalium nicht gedeihen können. Auch für die Tiere ist das Kalium ein unentbehrlicher Nährstoff und deshalb ein nie fehlender Bestandteil des tierischen Organismus.

Darstellung. Das Kalium wird, ähnlich wie das Natrium, dargestellt durch Glühen von kohlensaurem Kali K_2CO_3 mit Kohle in schmiedeeisernen Retorten. Das metallische Kalium geht in Dampfform über und wird in Vorlagen, welche mit Petroleum gefüllt sind, aufgefangen und verdichtet.

Eigenschaften. Silberweißes Metall, verliert an der Luft sehr schnell seinen Glanz, indem es sich oxydiert (wird wegen seiner großen Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, unter Steinöl aufbewahrt). Bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich, schmilzt bei 62,5°. Verwandelt sich in der Rotglühhitze in ein grünes Gas. Spec. Gew. = 0,86. Auf Wasser geworfen, zerlegt es dasselbe unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kaliumhydroxyd. Die Einwirkung ist eine so heftige, daß sich der frei werdende Wasserstoff entzündet und mit violetter (durch glühende Kaliumdämpfe gefärbter) Flamme verbrennt. Die glühende geschmolzene Kugel von Kaliumhydroxyd löst sich plötzlich unter Umherspritzen im Wasser auf, weshalb es notwendig ist, das Gefäß, worin man den Versuch anstellt, zuzudecken. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Kalium mit violetter Flamme. Einige Zeit der Luft ausgesetzt, zerfließt es, indem es sich zuerst in Kaliumhydroxyd und dann in kohlensaures Kali verwandelt.

Verbindungen. Läßt man Scheiben von Kalium an völlig trockener Luft liegen, so bildet sich Kaliumoxyd K_2O, eine grauweiße Masse, welche sich in Berührung mit Wasser unter Feuererscheinung in Kaliumhydroxyd verwandelt. K_2O besitzt keine praktische Bedeutung. Wichtig sind hingegen folgende Verbindungen des Kaliums: Kaliumhydroxyd, kohlensaures Kali, schwefelsaures, salpetersaures, kieselsaures, phosphorsaures und chlorsaures Kali, ferner Chlor- und Jodkalium.

Kaliumhydroxyd KHO (Kali, Ätzkali)

wird dargestellt durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit Kalkmilch:

$$K_2CO_3 + CaH_2O_2 = CaCO_3 + 2\,KHO$$

kohlens. Kali Calciumhydroxyd kohlens. Kalk Kaliumhydroxyd.

Die von dem unlöslichen kohlensauren Kalk, welcher sich zu Boden setzt, getrennte Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge) wird in einer silbernen Schale eingedampft, hierauf der Rückstand geschmolzen und in Formen gegossen. Man erhält so die Verbindung als eine weiße krystallinische Masse, welche ziemlich leicht schmelzbar ist und sich in Wasser rasch und unter Erhitzung löst. Das Ätzkali wird an der Luft feucht und zerfließt zuletzt, indem es Wasser und Kohlensäure anzieht. Es ist höchst ätzend, zerstört und löst Papier, Haut, Fleisch, Fett u. s. w. und greift geschmolzen oder als Kalilauge Glas, Porzellan und viele Metalle an. Kali ist die stärkste Basis, färbt noch in sehr verdünnter Lösung roten Lackmus blau und hat große Neigung, mit Säuren Salze zu bilden. Deshalb zersetzt es die meisten Salze anderer Metalle leicht, indem es die letzteren in Form von Hydroxyden abscheidet. Das Kaliumhydroxyd findet Anwendung in der Medizin als Ätzmittel, in der Seifensiederei und im chemischen Laboratorium.

Kohlensaures Kali K_2CO_3 (Pottasche).

Laugt man Pflanzenasche mit Wasser aus und dampft die Lösung zur Trockne ein, so erhält man eine braungefärbte Salzmasse (rohe Pottasche), welche neben kohlensaurem Kali als Hauptbestandteil noch schwefelsaures und kieselsaures Kali, Chlorkalium und andere Stoffe enthält. Die geglühte rohe Pottasche liefert nach dem Auslaugen mit wenig kaltem Wasser (worin sich vornehmlich das kohlensaure Kali löst, während die anderen Bestandteile meist ungelöst zurückbleiben) und Eindampfen der Lösung die gereinigte Pottasche. Rein erhält man das kohlensaure Kali durch Glühen von oxalsaurem oder weinsaurem Kali (wobei sich diese Salze zersetzen und der Kohlenstoff der Säuren die Kohlensäure liefert), Auslaugen der kohligen Masse mit Wasser und Eindampfen der Lösung. Ganz ähnlich wie hierbei entsteht auch das in der Pflanzenasche enthaltene kohlensaure Kali beim Verbrennen der Pflanzen aus den Kaliumsalzen organischer (kohlenstoffhaltiger) Säuren. Große Mengen von Pottasche stellt man aus den kaliumhaltigen Staßfurter Abraumsalzen dar, indem man das aus denselben gewonnene Chlorkalium zuerst in schwefelsaures Kali und dieses nach einer dem Leblancschen Verfahren (siehe Soda) entsprechenden

Methode in kohlensaures Kali überführt. Auch aus der Schlempekohle der Rübenmelasse und dem Schafwollschweiße stellt man Pottasche dar.

Das kohlensaure Kali ist ein weißes, an der Luft zerfließliches, in Wasser leicht lösliches und nur schwer in Krystallen darstellbares Salz. Es besitzt ätzenden (laugenartigen) Geschmack und zeigt stark basische Reaktion. Auf organische Substanzen, z. B. Fett, wirkt es ähnlich, wenn auch schwächer ein wie Ätzkali. Schmilzt in der Glühhitze.

Die Pottasche dient besonders zur Darstellung anderer Kalisalze und von Ätzkali, zur Fabrikation des Glases und der Schmierseife.

Schwefelsaures Kali K_2SO_4.

Dieses Salz findet sich in der Natur zuweilen im festen Zustande, gelöst in vielen Mineralquellen und im Meerwasser. Verbunden mit schwefelsaurer Magnesia bildet es den Kainit, welcher besonders bei Staßfurt auftritt und zur Gewinnung bedeutender Mengen des Salzes dient. Das schwefelsaure Kali ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisiert in Pyramiden oder Prismen des rhombischen Systems und schmeckt schwach bitter-salzig. Es findet Anwendung zur Bereitung von Alaun und Pottasche, als Arzneimittel und als Kalidünger.

Salpetersaures Kali KNO_3 (Kalisalpeter)

kommt in heißen Gegenden als Auswitterung des Bodens vor, so in Aragonien, Ungarn und Ostindien, findet sich auch in den sogenannten Salpeterhöhlen mancher Kalksteingebirge (Homburg, Kalabrien, Ceylon). Kalisalpeter bildet sich bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Gegenwart von Kali. In den sogenannten Salpeterplantagen (Erdhaufen, welche mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen [tierischen Abfällen, Harn u. s. w.] und Kalk, Bauschutt, Asche 2c. untermischt sind) bildet sich neben wenig salpetersaurem Kali vorwiegend salpetersaurer Kalk $Ca(NO_3)_2$. Die Lösung, welche man durch Auslaugen der Erdhaufen mit Wasser erhält, wird deshalb mit Pottasche versetzt, wodurch der salpetersaure Kalk in Kalisalpeter übergeführt wird:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,KNO_3.$$

Der kohlensaure Kalk schlägt sich nieder, während die klare Flüssigkeit beim Eindampfen den Kalisalpeter liefert.

Auch aus Chilisalpeter $NaNO_3$ wird salpetersaures Kali gewonnen, indem man denselben in wässeriger Lösung mit Chlorkalium zusammenbringt (dabei entsteht gleichzeitig Chlornatrium).

Der Kalisalpeter krystallisiert in durchsichtigen Prismen des rhombischen Systems. Er besitzt einen kühlend salzigen Geschmack, ist in Wasser (namentlich in heißem) leicht löslich (1 Teil siedendes Wasser löst $2\frac{1}{2}$ Teile des Salzes) und schmilzt bei 340°. Stärker erhitzt entwickelt er Sauerstoff, wobei sich salpetrigsaures Kali KNO_2 bildet. Auf seiner oxydierenden Wirkung beruht die Anwendung des Kalisalpeters zur Bereitung von Schießpulver. Dasselbe besteht aus Kalisalpeter, Schwefel und Kohle, und zwar im allgemeinen aus 75 % Salpeter, 11,5 % Schwefel und 13,5 % Kohle. Der beim Verbrennen des Pulvers stattfindende Vorgang läßt sich annähernd durch folgende Gleichung darstellen:

$$2\,KNO_3 + S + 3\,C = K_2S + 2\,N + 3\,CO_2.$$

Die Wirkung des Schießpulvers beruht auf der Expansion der sich plötzlich entwickelnden heißen Gase.

Die Fabrikation des Pulvers zerfällt in 1) das Pulverisieren der Materialien (chemisch reiner Salpeter, Stangenschwefel, Holzkohle), 2) das Mischen derselben, 3) das Anfeuchten des Pulversatzes, 4) das Verdichten desselben, 5) das Körnen und Sortieren des Pulvers, 6) das Polieren, 7) das Trocknen und 8) das Ausstäuben desselben.

Außer zur Bereitung von Schießpulver dient das salpetersaure Kali zur Darstellung von Salpetersäure und wegen seiner fäulnishemmenden Wirkung zum Einpöckeln des Fleisches.

Kieselsaures Kali

entsteht beim Zusammenschmelzen von Quarzpulver mit Ätzkali oder Pottasche. Je größer der Kaliumgehalt der Verbindung ist, um so leichter löst dieselbe sich in Wasser auf, und um so leichter wird sie auch durch Säuren zersetzt. Das sogenannte Kaliwasserglas wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Pottasche mit $1\frac{1}{2}$ Teilen Quarzpulver; es liefert beim Kochen mit Wasser eine sirupdicke, fast farblose und klebende Lösung, welche bei Zusatz stärkerer Säuren, z. B. Salzsäure, zu einer steifen Gallerte von Kieselsäure gesteht. Sie findet ganz ähnliche Anwendung wie Natronwasserglas. — Kieselsaures Kali kommt für sich nicht im Mineralreiche vor, jedoch finden sich häufig kieselsaure Salze, welche neben Kalium noch ein oder mehrere andere Metalle enthalten. Hierhin gehört der im monoklinen System krystallisierende gemeine Feldspat (Kalifeldspat, Orthoklas) $K_2Al_2Si_6O_{16}$, der Leucit $K_2Al_2Si_4O_{12}$, ferner der Kaliglimmer (Muskovit), welcher gleichfalls Kalium und Aluminium enthält und sich durch vollkommene Spaltbarkeit nach einer Richtung auszeichnet.

Phosphorsaures Kali.

Die wichtigste hierhin gehörige Verbindung ist das zweifach saure phosphorsaure Kali KH_2PO_4, welches entsteht, wenn man eine Lösung von kohlensaurem Kali mit der genügenden Menge Phosphorsäure versetzt und die Lösung zur Krystallisation eindampft. Phosphorsaures Kali findet sich regelmäßig in den Samen der Pflanzen, überhaupt in vielen Pflanzenaschen. Auch kommt es in den Blutkörperchen und im Fleische vor.

Chlorsaures Kali $KClO_3$

entsteht beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Kaliumhydroxyd:

$$6\,KHO + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Es krystallisiert in farblosen, glänzenden Tafeln, schmilzt ziemlich leicht und giebt schon bei mäßigem Erhitzen reichlich Sauerstoff ab. Die Sauerstoffentwicklung wird sehr befördert, wenn man dem Salze etwas Braunstein zusetzt. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefel (oder anderen brennbaren Substanzen) detoniert heftig, wenn man mit dem Hammer darauf schlägt. Das Salz findet Anwendung als Arzneimittel und in der Feuerwerkerei.

Chlorkalium KCl.

Dieses Salz kommt als Sylvin, sowie in Verbindung mit Chlormagnesium als Carnallit in beträchtlicher Menge bei Staßfurt vor. Beim Behandeln mit Wasser zerfällt der Carnallit in Chlorkalium, welches auskrystallisiert, und in Chlormagnesium, welches in Lösung bleibt. In geringer Menge findet sich Chlorkalium gelöst im Meerwasser und in vielen Mineralquellen. Es ist in fast allen Pflanzen und im tierischen Körper enthalten. Das Chlorkalium krystallisiert wie Chlornatrium in Würfeln, löst sich leicht in Wasser, besitzt kochsalzähnlichen Geschmack und ist in der Hitze schmelzbar. Es findet Anwendung in der Medizin, zur Bereitung von Kalisalpeter und in neuerer Zeit als Düngmittel.

Jodkalium KJ

wird erhalten, indem man Jod in Kalilauge löst, die Flüssigkeit eindampft und den Rückstand schwach glüht. Krystallisiert gleichfalls in Würfeln und löst sich sehr leicht in Wasser. Chlor oder Brom, auch Ozon zersetzt die Lösung unter Abscheidung von Jod. Das Jodkalium dient als Arzneimittel und in der Photographie zur Erzeugung des lichtempfindlichen Jodsilbers.

Bedeutung des Kaliums beziehungsweise der Kaliumverbindungen für die Pflanzen und Tiere.

Das Kalium (oder, wie man meist sagt, das Kali, wobei man jedoch stets an Kaliumsalze denkt) ist ein für die Pflanzen durchaus unentbehrlicher Nährstoff. Denn obgleich der Boden im allgemeinen verhältnismäßig wenig Kaliumverbindungen enthält, finden sich solche doch regelmäßig und in relativ bedeutender Menge im Körper der Pflanzen, wie schon aus der Gewinnung von kohlensaurem Kali aus der Pflanzenasche hervorgeht. Andererseits gelingt es nicht, Pflanzen in kalifreien oder zu kaliarmen Bodenmischungen bezw. Nährstofflösungen zur normalen Entwicklung zu bringen.

Am meisten Kali findet sich in denjenigen Teilen der Pflanzen, wo das Wachstum am lebhaftesten ist, wo Kohlenhydrate, z. B. Stärke, in Wanderung begriffen sind und reichliche Bildung von Cellulose stattfindet. Manche Pflanzen, besonders die Rüben, Kartoffeln, der Tabak, der Weinstock, scheinen besonders viel Kali zu bedürfen (sogen. Kalipflanzen). Kartoffeln und Rüben werden durch größere Kalizufuhr stärke= bezw. zuckerreicher. Am häufigsten kommt das Kalium in den Pflanzen als oxalsaures, äpfelsaures, weinsaures und citronensaures Salz vor. Phosphorsaures Kali findet sich namentlich in dem Samen der Getreidearten.

Die meisten Bodenarten enthalten, wie bemerkt, nur verhältnismäßig wenig Kali, und es muß deshalb in der Regel dafür gesorgt werden, daß dem Boden für die ihm durch die Pflanzen entnommene Menge desselben ein Ersatz geboten wird. Dies kann entweder durch Zufuhr kalihaltiger Pflanzen= oder Tierstoffe (Stallmist, Asche ꝛc.), oder durch Düngung mit mineralischen Kaliumverbindungen geschehen. Als letztere sind zu nennen der Schlamm der Bäche und Flüsse und der Chausseestaub, welche durch Verwitterung der Gesteinssubstanz löslich gewordenes Kali liefern, namentlich aber die Kalisalze der Staßfurter Salzwerke. Von den Staßfurter Abraumsalzen, welche die oberen Schichten des daselbst befindlichen Steinsalzlagers bilden, kommen hier wesentlich nur zwei in Betracht: Carnallit (Chlorkalium + Chlormagnesium) und Kainit (schwefelsaures Kali + schwefelsaure Magnesia). Hieraus wird Chlorkalium und schwefelsaures Kali, mehr oder weniger durch andere Stoffe verunreinigt („einfach, dreifach und fünffach konzentriertes Kalisalz"), dargestellt. Die Gewinnung ist eine so massenhafte, daß die genannten Salze hinlänglich billig zu haben sind und deshalb mit Vorteil als Düngmittel benutzt werden können. Gegen den Gebrauch des Chlorkaliums wendet man jedoch ein, daß es den Boden infolge einer Umsetzung mit kohlensaurem Kalk seines Calciums beraube (Chlorcalcium ist äußerst leicht in Wasser löslich), und daß überdies das gebildete Chlorcalcium für die Pflanzen direkt schädlich sei. Auch das Chlor wirkt in gewissen Fällen nachteilig, indem es z. B. bei Kartoffeln und Rüben den Gehalt an Stärke bezw. Zucker beeinträchtigt. Für starke Düngungen giebt man meist dem schwefelsauren Kali den Vorzug vor Chlorkalium. Besonders auf Sand= und Moorboden hat sich die Düngung mit Staßfurter Salzen bewährt.

Ebensowenig wie die Pflanzen können die Tiere ohne Kaliumverbindungen gedeihen. Sie entnehmen ihren Bedarf an denselben der Nahrung. Besonders reich an Kali sind z. B. die Blutkörperchen, die Milch, das Fleisch und das Gehirn. Die für den tierischen Organismus wichtigsten Kaliumsalze sind das Chlorkalium (Begleiter des Chlornatriums), das kohlensaure Kali (scheint ähnlich zu wirken wie das kohlensaure Natron, siehe oben) und das phosphorsaure Kali (welches für die Bildung der Gewebe unentbehrlich zu sein scheint).

Lithium.

(Li = 7.)

1817 von Arfvedson entdeckt.

Das Lithium findet sich als Bestandteil einzelner Mineralien, wie des Lithionglimmers, des Turmalins, auch kommt es in verschiedenen Mineralquellen sowie spurenweise in gewissen Pflanzenaschen (Tabak, Runkelrübe) vor. Es ist das leichteste Metall (spec. Gew. = 0,59), silberweiß, weich, zersetzt Wasser lebhaft. Seine Verbindungen sind im allgemeinen denjenigen des Natriums ähnlich; jedoch sind phosphorsaures und kohlensaures Lithiumoxyd (Li_3PO_4 und Li_2CO_3) in Wasser schwer löslich. Praktische Bedeutung besitzen Lithium und seine Verbindungen nicht. Dasselbe gilt hinsichtlich der beiden noch spärlicher als das Lithium auftretenden Alkalimetalle Rubidium und Cäsium, so daß wir denselben eine besondere Besprechung nicht zu widmen brauchen.

Reaktionen (Erscheinungen, an denen man die Gegenwart von Stoffen erkennt). Die Verbindungen des Natriums färben eine ungefärbte Flamme gelb, die des Kaliums violett und die des Lithiums prachtvoll karminrot. Platinchlorid $PtCl_4$ giebt in den Lösungen der Kaliumsalze einen gelben Niederschlag ($PtCl_4 + 2\,KCl$), in den Lösungen der Natrium- und Lithiumsalze hingegen keine Fällung.

Ammonium NH_4.

Schon bei Besprechung des Ammoniaks NH_3 wurde erwähnt, daß sich dasselbe mit Säuren direkt zu salzartigen Körpern vereinige. So bildet es mit Salzsäure eine Verbindung NH_4Cl (= $NH_3 + HCl$), den Salmiak, eine Substanz, welche sich, wie viele Salze, in Wasser löst und aus der Lösung in Formen des regulären Systems krystallisiert. Mit Salpetersäure vereinigt sich Ammoniak zu NH_4NO_3 (= $NH_3 + HNO_3$), mit Schwefelsäure zu $(NH_4)_2\,SO_4$ (= $2\,NH_3 + H_2SO_4$) u. s. w. Vergleicht man diese Formeln mit den Formeln der Kaliumsalze, welche sich von der Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure ableiten:

Salmiak $NH_4 \cdot Cl$	Chlorkalium KCl
salpetersaures Ammoniak $NH_4 \cdot NO_3$	salpetersaures Kali KNO_3
schwefelsaures Ammoniak $(NH_4)_2 \cdot SO_4$	schwefelsaures Kali K_2SO_4,

so findet man, daß dieselben untereinander eine gewisse Analogie aufweisen. Dort, wo die Kaliumsalze ein- oder zweimal K enthalten, finden wir in den Salzen des Ammoniaks ein- oder zweimal eine Atomgruppe (ein Radikal) NH_4. Diese Atomgruppe, welche also gleichsam die Rolle eines einzelnen Atoms spielen kann, bezeichnet man, um die Ähnlichkeit ihrer Verbindungen mit den Verbindungen des Kaliums (oder Natriums) anzudeuten, mit dem Namen Ammonium, giebt ihr auch wohl ein besonderes Zeichen Am und schreibt dann: AmCl, $AmNO_3$, Am_2SO_4. Den Salmiak nennt man dementsprechend Chlorammonium. Es fragt sich nun,

ob man das Radikal Ammonium auch für sich im freien Zustande darzustellen im stande sei. Man hat in der That gefunden, daß, wenn man in einer zugeschmolzenen Glasröhre Chlorammonium mit Kaliumammonium erhitzt, sich neben Chlorkalium eine blaue, metallisch glänzende Flüssigkeit ausscheidet, welche man für freies Ammonium hält. Sie zerfällt jedoch bald in Ammoniak und Wasserstoff. — Eine Legierung des Ammoniums mit Quecksilber, ein Ammoniumamalgam, entsteht, wenn man Natriumamalgam in eine konzentrierte Lösung von Salmiak bringt. Dabei bildet sich Chlornatrium. Das Ammoniumamalgam ist eine leichte, voluminöse Masse von metallischem Aussehen; es zerfällt bald in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber. Nach dem Gesagten ist man wohl berechtigt, das Ammonium gewissermaßen als ein zusammengesetztes Metall zu betrachten.

Die Verbindungen des Ammoniums zeigen auch in ihrem chemischen Verhalten große Analogie mit den Verbindungen der Metalle Kalium und Natrium; deshalb finden sie hier ihre Stelle. Sie unterscheiden sich jedoch von den Verbindungen der Alkalimetalle durch ihre Flüchtigkeit und leichte Zersetzbarkeit in der Hitze. Mit starken Basen (Kali, Natron, Kalk) erhitzt, entwickeln sie Ammoniak, welches an seinem Geruche und an der Bläuung von rotem Lackmuspapier leicht zu erkennen ist. Wir besprechen im folgenden: Ammoniumhydroxyd, Schwefelammonium, Chlorammonium, kohlensaures, schwefelsaures, salpetersaures und phosphorsaures Ammoniak.

Ammoniumhydroxyd $NH_4 \cdot HO$.

Die wässerige Lösung des Ammoniaks, den sogenannten Salmiakgeist, kann man als eine Auflösung von Ammoniumhydroxyd betrachten ($NH_4 \cdot HO = NH_3 + H_2O$). Es gelingt jedoch nicht, diese Verbindung für sich darzustellen, da der Salmiakgeist schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft fortwährend Ammoniak verliert und zuletzt reines Wasser hinterläßt. Der Salmiakgeist, auch Ätzammoniak genannt, zeigt die Wirkungen einer kräftigen Basis, indem er noch in starker Verdünnung roten Lackmus blau färbt, mit den stärksten Säuren Salze liefert, welche auf Lackmus keine Wirkung äußern (die Säuren neutralisiert), und die Salze schwächerer Basen unter Abscheidung von Hydroxyden zerlegt.

Schwefelammonium.

Leitet man Schwefelwasserstoff in Salmiakgeist, so erhält man eine farblose, bei Luftzutritt jedoch sich nach und nach gelb färbende Lösung von Ammoniumhydrosulfür $NH_4 \cdot HS$. Dieselbe dient in der analytischen Chemie zum Fällen der Salze gewisser Metalle (namentlich solcher,

welche mit Schwefelwasserstoff allein keinen Niederschlag geben), wobei die Metalle in unlösliche Schwefelmetalle übergeführt werden, z. B.:

$$FeSO_4 + 2\,NH_4 \cdot HS = FeS + H_2S + (NH_4)_2SO_4$$

schwefels. Eisenoxydul — Ammoniumhydrosulfür — Schwefeleisen — schwefels. Ammoniak.

Es giebt auch eine Verbindung $(NH_4)_2S$, welche als Einfach-Schwefelammonium oder Ammoniumsulfid bezeichnet wird.

Chlorammonium $NH_4 \cdot Cl$ (Salmiak)

kam früher meist aus Ägypten (Sal Ammoniacum), woselbst es durch Verbrennen von Kamelmist gewonnen wird. Jetzt stellt man es hauptsächlich aus dem ammoniakhaltigen Gaswasser der Leuchtgasfabriken durch Sättigen mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Sublimieren des Rückstandes (zum Zwecke der Reinigung) dar. Der Salmiak ist weiß, geruchlos, von salzigem Geschmack, leicht löslich in Wasser, krystallisiert aus seiner Lösung in Oktaedern, Würfeln und anderen Formen des regulären Systems. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; die Dämpfe verdichten sich bei der Abkühlung wieder zu festem Salz. Der Salmiak findet Anwendung als Arzneimittel, zur Darstellung von Ammoniak und Salmiakgeist, beim Löten der Metalle und in der Färberei.

Kohlensaures Ammoniak (Hirschhornsalz)

hat eine etwas komplizierte Zusammensetzung, welche der Formel $(NH_4)_2CO_3 + 2\,NH_4 \cdot HCO_3$ entspricht; besteht also aus neutralem und saurem kohlensaurem Ammoniak. Es bildet sich bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Pflanzen- und Tiersubstanzen (von Horn, Knochen, Haaren, Lederabfällen u. s. w.), auch bei der Fäulnis derartiger Stoffe. Fabrikmäßig wird es gewonnen, indem man ein Gemenge von Salmiak und kohlensaurem Kalk erhitzt und die entweichenden Dämpfe verdichtet. Dabei hinterbleibt Chlorcalcium. Das kohlensaure Ammoniak ist eine durchscheinende, weiße, sehr flüchtige Masse von starkem Ammoniakgeruch, leicht löslich in Wasser. Findet Anwendung in der Medizin und der Bäckerei.

Schwefelsaures Ammoniak $(NH_4)_2SO_4$.

Dieses Salz wird durch Sättigen von Salmiakgeist oder kohlensaurem Ammoniak, im großen von Gaswasser mit Schwefelsäure gewonnen. Es bildet farblose Krystalle von gleicher (rhombischer) Form wie das schwefelsaure Kali. Schmilzt beim Erhitzen und ist bei höherer Temperatur unter Zersetzung flüchtig. Es wird vielfach als stickstoffreiches (das reine Salz enthält 21,21 % Stickstoff) und dabei verhältnismäßig billiges Düngmittel verwendet.

Salpetersaures Ammoniak $NH_4 \cdot NO_3$

wird aus Salmiakgeist oder kohlensaurem Ammoniak und Salpetersäure gewonnen. Krystallisiert im rhombischen System (isomorph mit Kalisalpeter); leicht löslich und schmelzbar. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Wasser und Stickoxydulgas (S. 49).

Phosphorsaures Ammoniak.

Von den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure ist das wichtigste das phosphorsaure Natron-Ammoniak oder Phosphorsalz $Na(NH_4)HPO_4$, welches zuweilen im Guano enthalten ist und aus gefaultem Harn gewonnen werden kann. Beim Erhitzen bildet es ein klares Glas, welches Metalloxyde (oft mit bestimmter Färbung) auflöst; es findet deshalb Anwendung zu Lötrohrversuchen.

VII. Calciumgruppe.

(Metalle der alkalischen Erden.)

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
40	Calcium Ca	Calciumoxyd CaO	Calciumhydroxyd CaH_2O_2	Chlorcalcium $CaCl_2$	salpeters. Kalk $Ca(NO_3)_2$	kohlens. Kalk $CaCO_3$
87,5	Strontium Sr	Strontiumoxyd SrO	Strontiumhydroxyd SrH_2O_2	Chlorstrontium $SrCl_2$	salpeters. Strontian $Sr(NO_3)_2$	kohlens. Strontian $SrCO_3$
137	Barium Ba	Bariumoxyd BaO	Bariumhydroxyd BaH_2O_2	Chlorbarium $BaCl_2$	salpeters. Baryt $Ba(NO_3)_2$	kohlens. Baryt $BaCO_3$

Die Elemente dieser Gruppe schließen sich hinsichtlich ihrer leichten Oxydierbarkeit an der Luft und ihrer Fähigkeit, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen, an die Alkalimetalle an. Auch besitzen sie ein verhältnismäßig niedriges specifisches Gewicht, sind jedoch schwerer als Wasser. Sie kommen nicht im freien Zustande in der Natur vor. Ihre Oxyde bezw. Hydroxyde, welche starke, in Wasser lösliche Basen sind, werden alkalische Erden genannt. Die schwefelsauren, kohlensauren und phosphorsauren Salze dieser Metalle sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich. Kohlensaurer Kalk, Baryt und Strontian sind isomorph (rhombisch mit häufiger Zwillingsbildung), ebenso schwefelsaurer Strontian und Baryt (rhombisch ohne Zwillingsbildung). Salpetersaurer Strontian und Baryt krystallisieren regulär. Calcium, Strontium und Barium sind zweiwertig. Das Atomgewicht des Strontiums ist annähernd das Mittel aus dem des Calciums und Bariums.

Calcium.

(Ca = 40.)

1808 zuerst von Davy, in größerer Menge 1855 von Bunsen und Matthiessen dargestellt.

Vorkommen. Das Calcium kommt in Verbindungen sehr verbreitet und in großer Menge vor, und zwar als kohlensaurer Kalk im Kalkstein, Marmor, Kalkspat, Aragonit, im Tropfstein, in der Kreide, als schwefelsaurer Kalk im Gips und Anhydrit, als phosphorsaurer Kalk im Apatit und Phosphorit. Auch viele natürliche Salze der Kieselsäure enthalten Calcium, so der Anorthit (Kalkfeldspat), der Augit und die Hornblende. Mit Fluor verbunden bildet das Calcium den Flußspat, mit Chlor das im Meerwasser gelöst enthaltene Chlorcalcium. Fast alles Quellwasser enthält kohlensauren Kalk, dessen Lösung durch überschüssige Kohlensäure bewirkt wird. In den Pflanzen findet sich Calcium als weinsaures, äpfelsaures und oxalsaures Salz, auch schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk sind konstante Bestandteile der Pflanzenasche. Im Tierreiche tritt kohlensaurer Kalk in den Schalen der Mollusken, in den Korallen, Perlen und in vielen tierischen Konkretionen, in den Eierschalen der Vögel und Amphibien auf. Die Knochen enthalten phosphorsauren und in geringerer Menge kohlensauren Kalk.

Darstellung und Eigenschaften. Man erhält das Calcium durch Zerlegung von geschmolzenem Chlorcalcium mit Hilfe des elektrischen Stromes. Es ist messinggelb, besitzt starken Metallglanz und große Dehnbarkeit. Spec. Gew. = 1,58. Das Calcium hält sich an trockener Luft unverändert, läuft jedoch an feuchter Luft rasch an, indem es sich oxydiert, und zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur energisch unter Bildung von Calciumhydroxyd. Das Metall findet als solches keinerlei Anwendung.

Verbindungen. Von den zahlreichen Verbindungen des Calciums besprechen wir als solche von besonderer praktischer bezw. landwirtschaftlicher Bedeutung: Calciumoxyd, Calciumhydroxyd; kohlensauren, schwefelsauren, phosphorsauren, salpetersauren, unterchlorigsauren und kieselsauren Kalk; Chlor- und Fluorcalcium.

Calciumoxyd CaO (Kalk, Ätzkalk)

wird erhalten durch Glühen von kohlensaurem Kalk (Kalkbrennen), welcher dabei Kohlensäure verliert: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Gewöhnlich verwendet man zum Kalkbrennen die in der Natur massenhaft auftretenden Kalksteine, welche neben kohlensaurem Kalk noch Beimengungen von kohlen-

saurer Magnesia, Thon, Quarzteilchen, Eisenoxyd u. a. enthalten. Diese Beimengungen üben einen gewissen Einfluß auf die Beschaffenheit und das Verhalten des gebrannten Kalks aus (siehe unten). Das Brennen des Kalks geschieht in eigens konstruierten Öfen (Kalköfen); man unterscheidet solche mit unterbrochenem und solche mit ununterbrochenem Gange. Der Kalk bildet eine weiße, erdige, unschmelzbare Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Beim Übergießen mit wenig Wasser verwandelt er sich unter starker Erhitzung in weißes, pulveriges Calciumhydroxyd (Löschen des Kalks, gelöschter Kalk). Der wenig verunreinigte Ätzkalk löscht sich sehr leicht und giebt mit mehr Wasser einen zähen Kalkbrei (fetter Kalk), der an fremden Bestandteilen, namentlich an Magnesia reichere hingegen löscht sich schwierig und giebt einen minder zähen Brei (magerer Kalk).

Calciumhydroxyd CaH_2O_2

entsteht, wie bemerkt, durch Vereinigung von gebranntem Kalk mit Wasser:

$$CaO + H_2O = CaH_2O_2.$$

Setzt man mehr Wasser zu, so entsteht zuerst Kalkbrei, welcher bei weiterem Wasserzusatz eine milchähnliche Flüssigkeit, Kalkmilch, liefert. In 700 Teilen Wasser löst sich Calciumhydroxyd zu einer klaren Flüssigkeit, dem Kalkwasser, auf. Dasselbe wirkt schwach ätzend und reagiert alkalisch. Calciumhydroxyd und Kalkwasser ziehen aus der Luft begierig Kohlensäure an; das Kalkwasser bedeckt sich beim Stehen an der Luft mit einer weißen Haut von kohlensaurem Kalk. Kalkwasser dient als Erkennungsmittel für Kohlensäure (S. 65).

Der gelöschte Kalk findet mannigfache und ausgedehnte Anwendung. Mit Sand und Wasser vermischt liefert er den Mörtel, welcher durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser erhärtet ($CaH_2O_2 + CO_2 - H_2O = CaCO_3$). Der Sand dient hauptsächlich dazu, um das Schwinden der Masse und die Bildung von Rissen zu verhindern. Der Wassermörtel oder hydraulische Mörtel wird aus thonhaltigem Kalk bereitet; er erhärtet unter Wasser, indem sich unter Mitwirkung desselben feste kieselsaure Salze von Aluminium und Calcium bilden.

Fernere Anwendung findet das Calciumhydroxyd zur Darstellung von Kali, Natron, Ammoniak und Chlorkalk, in der Gerberei zum Enthaaren der Häute, beim Raffinieren des Zuckers, zum Reinigen des Leuchtgases, endlich in der Landwirtschaft als Mittel zur Verbesserung des Bodens und als indirektes Düngemittel.

Schwerer Thonboden wird durch Zufuhr von Kalk lockerer, sogenannter saurer Boden entsäuert, was das Gedeihen wertvoller Pflanzen auf letzterem ermöglicht. Auch trägt der Kalk zur rascheren Zersetzung der im Boden enthaltenen kieselsauren Salze bei, wodurch gewisse Nährstoffe, z. B. Kali, aufgeschlossen, d. h. löslich gemacht werden. Zur Entfernung von Pilzen und Flechten bestreicht man die Obstbäume mit Kalkmilch, auch bestäubt man von Raupen und Schnecken heimgesuchte Pflanzen mit Kalkmehl.

Kohlensaurer Kalk $CaCO_3$

ist die wichtigste und verbreitetste Verbindung des Calciums (über das Auftreten des kohlensauren Kalks in der Natur siehe Vorkommen des Calciums). Der Kalkspat krystallisiert in Rhomboedern (Fig. 24), sechsseitigen Säulen oder Tafeln, ist wasserhell (Doppelspat, wegen der deutlichen doppelten Lichtbrechung), jedoch meist weiß, grau, gelblich oder bräunlich, sehr vollkommen spaltbar und läßt sich leicht mit dem Messer ritzen. Der Marmor ist körnig-krystallinischer Kalkspat, der gemeine Kalkstein ist dicht und thonhaltig, grau, gelb, bläulich. Der Kalkstein setzt, oft ganze Gebirge bildend, einen bedeutenden Teil der Erdrinde zusammen.

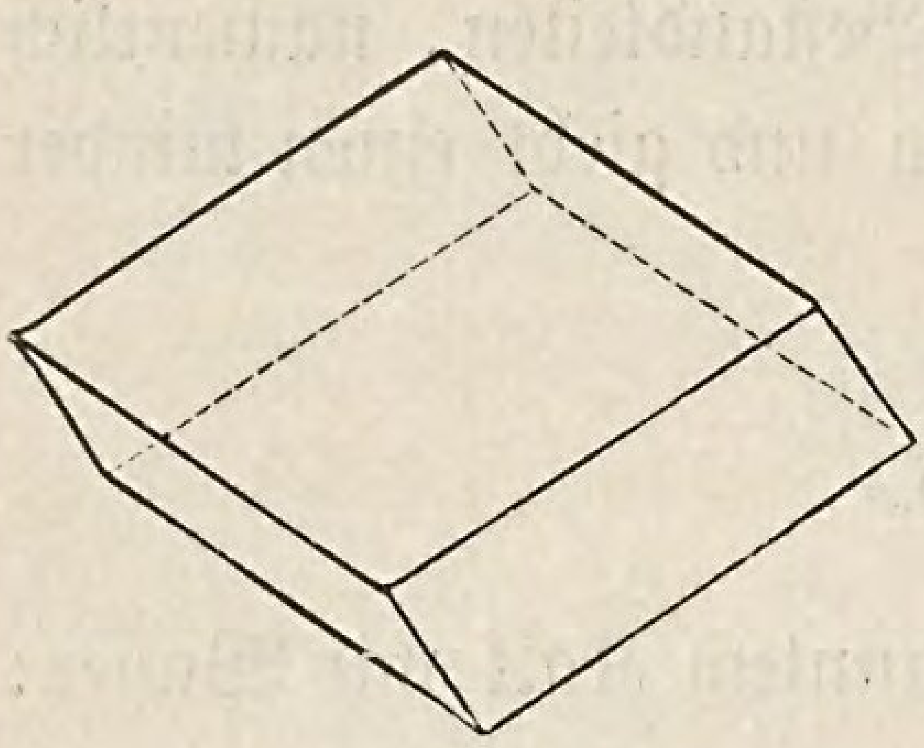


Fig. 24.

Der Aragonit bildet prismatische Krystalle des rhombischen Systems. Der kohlensaure Kalk ist demnach dimorph, d. h. er kann in zwei wesentlich verschiedenen Formen krystallisieren. Tropfstein hat sich aus Wasser, worin kohlensaurer bezw. doppeltkohlensaurer Kalk (siehe unten) gelöst war, abgesetzt. Die Kreide ist ein Gemenge feinerdiger Teilchen von kohlensaurem Kalk mit vielen mikroskopisch kleinen kalkigen Schalen von Foraminiferen (Wurzelfüßern). Mit Thon gemischt bildet der kohlensaure Kalk den Mergel. Reichlicher oder spärlicher findet er sich in jedem Boden, ja er macht zuweilen sogar den überwiegenden Teil desselben aus (Kalkboden).

Wie schon bemerkt, zerfällt der kohlensaure Kalk in der Glühhitze in Kalk und Kohlensäure-Anhydrid. In reinem Wasser ist er nur sehr wenig löslich, leicht löslich hingegen in kohlensäurehaltigem unter Bildung von saurem (doppelt) kohlensaurem Kalk $H_2Ca(CO_3)_2$. Derselbe findet sich in fast allen Gewässern; seine Gegenwart bedingt die sogenannte Härte des Wassers. Wasser, welches doppeltkohlensauren Kalk gelöst enthält, verliert an der Luft allmählich Kohlensäure, wobei sich wieder neutraler kohlensaurer Kalk ausscheidet. Dasselbe findet beim Erhitzen einer solchen Lösung statt. Hierauf beruht die Bildung von Kesselstein, Kalktuff, Kalksinter und Tropfstein. Brunnen- und Quellwasser (namentlich Mineralquellen) sind in der Regel weit kalkreicher als die (schon

länger der Luft ausgesetzten) Wasser der Flüsse und Teiche. — Von verdünnten Säuren wird der kohlensaure Kalk unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzt bezw. gelöst. Der kohlensaure Kalk dient zur Gewinnung des Ätzkalks, zur Darstellung von Kohlensäure und Soda, zur Bereitung des Glases (siehe unten) und zu anderen technischen Zwecken. Auch wird er ebenso wie Ätzkalk zur Verbesserung des Bodens und als indirektes Düngemittel angewandt. In letzterer Hinsicht wirkt ähnlich der Mergel.

Schwefelsaurer Kalk $CaSO_4$

kommt als Anhydrit (rhombisch krystallisierend) in mächtigen Lagern vor; mit zwei Molekülen Krystallwasser bildet er den Gips, welcher in wasserhellen, dem monoklinen System angehörigen, leicht spaltbaren Krystallen (Marienglas, Fraueneis), sowie in faserigen, körnigen bis dichten Massen auftritt. Den feinkörnigen weißen Gips bezeichnet man als Alabaster. Beim gelinden Erhitzen verliert der Gips das Krystallwasser (Gipsbrennen), nimmt es jedoch beim Anfeuchten wieder auf und erhärtet. Wurde er zu stark (über 160°) erhitzt, so ist er totgebrannt, d. h. er ist (wie Anhydrit) nicht mehr im stande, mit Wasser zu erhärten. Gips löst sich in etwa 400 Teilen Wasser auf. Er ist ein Bestandteil vieler Quell-, Brunnen- und Mineralwasser, auch im Meerwasser und in den Salzsolen ist er enthalten. In der Asche der Pflanzen findet man stets etwas schwefelsauren Kalk.

Der Gips dient nach dem Brennen als Mörtel, zu Stuckarbeiten, zum Gießen von Büsten, Figuren u. s. w., auch zur Bereitung des künstlichen Marmors (Gipsmarmor). In der Landwirtschaft findet der ungebrannte Gips als Düngemittel namentlich für Klee und Hülsenfrüchte Anwendung.

Die günstige Wirkung des Gipsens ist jedoch viel weniger auf die Zufuhr von Kalk und Schwefelsäure, welche ohnedies meist hinreichend im Boden enthalten sind, als vielmehr darauf zurückzuführen, daß der Gips andere wichtige Pflanzennährstoffe (Kali, Phosphorsäure, Magnesia) durch wechselseitige Zersetzung löslich macht und dieselben dadurch den Pflanzen (namentlich auch den tiefwurzelnden) zur Verfügung stellt. Der Gips gehört also zu den indirekt wirkenden Düngemitteln. — Wichtig ist auch die Verwendung von Gips zum Einstreuen in den Stallmist und als Zusatz zur Jauche. Der Gips verhindert die Verflüchtigung des Ammoniaks, indem er sich mit dem bei der Verwesung des Düngers entstehenden flüchtigen kohlensauren Ammoniak in nicht flüchtiges schwefelsaures Ammoniak und kohlensauren Kalk umsetzt.

Phosphorsaurer Kalk.

Die gewöhnliche Phosphorsäure H_3PO_4 bildet drei Calciumsalze: 1) neutraler phosphorsaurer Kalk $Ca_3P_2O_8$, 2) einfach saurer phosphorsaurer Kalk $H_2Ca_2P_2O_8$, 3) zweifach saurer phosphorsaurer Kalk $H_4CaP_2O_8$.

1) Neutraler phosphorsaurer Kalk findet sich in der Natur nicht für sich, wohl aber in Verbindung mit Chlor- oder Fluorcalcium ($3\,Ca_3P_2O_8 + CaCl_2$ bezw. $CaFl_2$) in sechsseitigen Tafeln oder Säulen krystallisiert als Apatit, in krystallinischen bis erdigen Massen als Phosphorit. Der gewöhnliche Phosphorit ist jedoch stets mehr oder weniger durch phosphorsaure Magnesia, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd ꝛc. verunreinigt. Neutraler phosphorsaurer Kalk findet sich in geringer Menge in fast jedem Kalkstein und Mergel, in den verschiedensten Gesteinen, sowie in jeder Ackererde. Er ist ein regelmäßiger Bestandteil des Pflanzen- und Tierkörpers, in letzterem sammelt er sich hauptsächlich in den Knochen an. Osteolithe sind im Laufe der Zeit veränderte Knochen, Koprolithe veränderte Exkremente vorweltlicher Tiere; Guano nennt man die an gewissen Orten massenhaft abgelagerten Exkremente von Seevögeln. Alle diese Stoffe sind reich an phosphorsaurem Kalk. Der Guano enthält, falls er nicht lösenden oder zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt war, neben dem unlöslichen phosphorsauren Kalk noch kohlensaures und phosphorsaures Ammoniak, lösliche Kalisalze und gewisse organische Verbindungen in verhältnismäßig reichlicher Menge (Peru-Guano, entstanden in fast regenlosem Klima); andernfalls ist der Guano an diesen löslichen Bestandteilen arm und dementsprechend reicher an phosphorsaurem Kalk (Baker-, Mejillones-Guano u. a.).

Der neutrale phosphorsaure Kalk ist in reinem Wasser unlöslich, etwas löslich hingegen in kohlensäurehaltigem Wasser (1 Teil $Ca_3P_2O_8$ bedarf etwa 1500 Teile Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist). Auch bei Gegenwart von gewissen Salzen (Chilisalpeter, kohlensaures Ammoniak, Kochsalz) ist die Löslichkeit der Verbindung in Wasser eine größere. Sehr leicht löst sich der neutrale phosphorsaure Kalk in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, wobei sich saurer phosphorsaurer Kalk bildet. $Ca_3P_2O_8$ ist ein wichtiges Düngemittel, welches sich um so wirksamer zeigt, in je feinerer Verteilung es angewandt wird, indem hierdurch seine Auflösung vermittelst der im Boden enthaltenen Kohlensäure und Salze begünstigt wird. Im übrigen wirkt die Verbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur langsam, weshalb man sie in der Regel durch vorherige Behandlung mit Säuren in leicht lösliches saures Salz überführt. Über die sogen. Thomasschlacke siehe Eisen.

2) Zweifach saurer phosphorsaurer Kalk entsteht beim Zusammenbringen von neutralem phosphorsaurem Kalk mit freier Phosphorsäure:

$$Ca_3P_2O_8 + 4\,H_3PO_4 = 3\,H_4CaP_2O_8,$$

überhaupt bei Behandlung des neutralen Salzes mit stärkeren Säuren (z. B. Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure). Wählt man Schwefelsäure, so findet folgende Zersetzung statt:

$$Ca_3P_2O_8 + 2\,H_2SO_4 = H_4CaP_2O_8 + 2\,CaSO_4.$$

Es entsteht also hier neben dem sauren Salz schwefelsaurer Kalk (Gips). Da der zweifach saure phosphorsaure Kalk in Wasser leicht löslich ist, so nennt man diese Operation das Aufschließen des neutralen Salzes und wendet sie auf die natürlichen Vorkommnisse desselben (Apatit, Phosphorit, Knochenasche, Knochenmehl, Guano) an, wodurch man ein pulveriges Gemenge des sauren Salzes mit Gips erhält, welches man Superphosphat nennt. Der Wert der Superphosphate richtet sich, abgesehen von einem zufälligen oder durch Beimischungen bewirkten Gehalte an Stickstoff, natürlich zunächst nach der Menge der darin vorhandenen löslichen Phosphorsäure (berechnet als Anhydrid P_2O_5), in zweiter Linie erst nach dem Gehalte an unaufgeschlossen gebliebenem (minderwertigem) phosphorsaurem Kalk. Das sogenannte Zurückgehen mancher (namentlich der aus eisenreichen Phosphoriten, z. B. Lahnphosphorit, bereiteten) Superphosphate beruht darauf, daß die lösliche Phosphorsäure darin allmählich wieder unlöslich wird, indem sich unlösliches phosphorsaures Eisenoxyd und zugleich neutraler oder einfach saurer phosphorsaurer Kalk bildet. — Auch durch kohlensaures Ammoniak (Jauche) und kohlensaures Kali (Pflanzenasche) wird der zweifach saure phosphorsaure Kalk aus seinen Lösungen wieder gefällt.

Daß der in den Superphosphaten enthaltene zweifach saure phosphorsaure Kalk meist eine stärkere düngende Wirkung ausübt als der neutrale, ist nicht darauf zurückzuführen, daß derselbe im Boden löslich bleibt und so von den Wurzeln der Pflanzen direkt aufgenommen werden kann. Es ist vielmehr vorauszusehen, daß bei dem Gehalte eines jeden Bodens an Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk das lösliche Salz schließlich wieder in unlösliches übergeführt werde. Allein dieses Unlöslichwerden geschieht erst nach und nach, das Salz kann sich also im Boden sehr gleichmäßig verbreiten, und die allmählich entstehende unlösliche Verbindung wird den Wurzeln in feinster Zerteilung dargeboten, was die Aufnahme in hohem Grade erleichtert.

3) Einfach saurer phosphorsaurer Kalk entsteht als Niederschlag bei Zusatz von phosphorsaurem Natron zur Lösung eines Kalksalzes, ist also in Wasser nicht löslich. Er löst sich jedoch in kohlensäurehaltigem Wasser verhältnismäßig leicht auf; ein besonderes Merkmal dieser Verbindung ist auch ihre Löslichkeit in citronensaurem Ammoniak. Der einfach saure phosphorsaure Kalk bildet sich, wie erwähnt, beim Zurückgehen der Superphosphate. Er entsteht auch bei Zusatz einer bestimmten Menge Kalkmilch zu der salzsauren Lösung des neutralen Salzes (wie sie

z. B. bei der Leimfabrikation aus Knochen erhalten wird) als feines weißes Pulver, welches als präcipitierter phosphorsaurer Kalk in den Handel kommt. Letzterer ist ein wertvolles Düngemittel, welches unter Umständen selbst dem leicht löslichen Superphosphat vorgezogen wird.

Salpetersaurer Kalk $Ca(NO_3)_2$.

Ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, welches sich bildet, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe in Gegenwart von Kalk oder kohlensaurem Kalk verwesen. Es findet sich deshalb häufig als Auswitterung an den Mauern der Ställe (Mauerfraß, Mauersalpeter). Kleinere Mengen entstehen auch in der Ackererde und kommen gelöst im Drainwasser und im Wasser mancher (namentlich in der Nähe von Düngergruben ꝛc. gelegener) Brunnen vor.

Unterchlorigsaurer Kalk $Ca(ClO)_2$

entsteht, gemischt mit Chlorcalcium (als Chlorkalk, Bleichkalk), beim Überleiten von Chlor über Kalkbrei:

$$2\,CaH_2O_2 + 4\,Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Weißes, zusammenbackendes Pulver von schwachem Chlorgeruch, welches mit verdünnten Säuren oder schon bei Berührung mit der Kohlensäure der Luft unterchlorige Säure, mit konzentrierten Säuren hingegen freies Chlor entwickelt. Der Chlorkalk findet vielfache Anwendung zum Bleichen und Desinfizieren.

Kieselsaurer Kalk

ist ein Bestandteil wichtiger Mineralien. Der Anorthit oder Kalkfeldspat $CaAl_2(SiO_4)_2$ krystallisiert wie der Labradorit (Natronkalkfeldspat) und der Oligoklas (Kalknatronfeldspat) im triklinen System; die Krystalle stimmen in ihrer Form mit denen des Albits (Natronfeldspat) überein. Augit und Hornblende, beide im allgemeinen nach der Formel $(Ca, Mg, Fe)SiO_3$ zusammengesetzt, krystallisieren im monoklinen System, jedoch in wesentlich verschiedenen Formen (acht- bezw. sechsseitigen Säulen mit schiefen Endflächen). Die genannten Mineralien sind Gemengteile wichtiger Gesteine, wie Syenit, Basalt, Lava.

Chlorcalcium $CaCl_2$.

Dieses Salz wird durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Salzsäure und Eindampfen der Lösung erhalten. Es krystallisiert hierbei mit sechs Molekülen Krystallwasser in sechsseitigen Säulen, welche an der Luft

Wasser anziehen und zerfließen. Geschmolzenes (und des größten Teils seines Krystallwassers beraubtes) Chlorcalcium dient wegen seiner großen Anziehungskraft für Wasser zum Trocknen von Gasen, zur Entwässerung des Alkohols u. s. w. Das krystallisierte Salz löst sich in Wasser unter bedeutender Abkühlung und erzeugt mit Schnee gemischt eine Temperatur von — 48° (Kältemischung).

Fluorcalcium $CaFl_2$

kommt als Flußspat in der Natur ziemlich häufig in Würfeln oder Oktaedern krystallisiert sowie in derben Massen vor. Kleine Mengen dieser Verbindung finden sich regelmäßig in den Knochen und Zähnen. Der Flußspat wird benutzt als Zuschlag (Fluß) beim Ausschmelzen der Erze und zur Darstellung der Flußsäure.

Bedeutung des Calciums beziehungsweise seiner Verbindungen für die Pflanzen und Tiere.

Das Calcium gehört zu den notwendigen Pflanzennährstoffen. Der Gehalt an Calciumverbindungen ist jedoch in den verschiedenartigen Pflanzen und Pflanzenteilen ein sehr ungleicher. Einzelne Pflanzenfamilien zeichnen sich durch größern Kalkgehalt aus. So sind z. B. die Hülsenfrüchte und Kleearten im Verhältnis zu den Getreidearten kalkreich, die Runkelrüben gegenüber den Kartoffeln; ferner sind kalkreich der Hanf, der Raps, der Lein. Die Samen sind im allgemeinen kalkärmer als die Rinde, das Holz und die Blätter. Pflanzen, welche man in einer künstlich von Calciumverbindungen befreiten oder an solchen zu armen Bodenmischung zu ziehen versuchte, gingen stets bald zu Grunde. Es ist ziemlich gleichgültig, welche Verbindungen des Calciums man den Pflanzen darbietet, wenn dieselben nur unter den im Boden herrschenden Verhältnissen löslich bleiben oder allmählich in Lösung übergehen. Größere Mengen von Ätzkalk würden freilich schädlich wirken, auch eine konzentrierte Lösung von Chlorcalcium hat sich für die Vegetation als nachteilig erwiesen. Da jedoch die meisten Bodenarten an Calciumverbindungen hinlänglich reich sind, so wird eine Düngung mit solchen in der Absicht, den Pflanzen mehr Calcium zuzuführen, nur sehr selten notwendig sein. Daß Ätzkalk, kohlensaurer Kalk und Gips wesentlich als indirekte Düngemittel wirken, wurde oben bemerkt. Weit reicher an Calciumverbindungen, als der pflanzliche, ist der tierische Organismus. Es braucht nur an die Zusammensetzung der Knochen (siehe S. 49) sowie daran erinnert zu werden, daß die Eierschalen der Vögel und Amphibien, ferner die Gehäuse der Korallen, Schnecken und Muscheln wesentlich aus kohlensaurem Kalk bestehen.

Fabrikation des Glases.

Das Glas ist ein amorphes (nicht krystallisiertes), durch Zusammenschmelzen verschiedener Stoffe erhaltenes Gemenge mehrerer kieselsauren Salze. Die darin enthaltenen Basen sind entweder Natron und Kalk (leicht schmelz-

bares Glas), Kali und Kalk (schwer schmelzbares böhmisches Glas), oder Kali und Bleioxyd (Krystall- und Flintglas, weich und leicht schmelzbar.) Das ordinäre sogenannte Bouteillenglas enthält Kalk und Thonerde, außerdem oft noch beträchtliche Mengen von Eisen und Mangan, während das Alkali in geringerer Menge vorhanden ist als in den übrigen Glassorten. Ein Gehalt an Eisenoxydul färbt das Glas grün, an Eisenoxyd gelblichbraun; Manganoxyd färbt violett, Kupferoxydul rot, Kobaltoxydul blau u. s. w. Um durch zufällig vorhandene Eisenverbindungen gefärbtes Glas zu entfärben, setzt man der Glasmasse Braunstein, arsenige Säure, Salpeter und andere Stoffe zu. Der Braunstein führt das Eisenoxydul in weniger stark färbendes Eisenoxyd über, auch ergänzt sich die grüne Eisenfärbung mit der violetten Manganfärbung zu Weiß (komplementäre Farben). — Die Rohmaterialien der Glasfabrikation sind 1) Kieselsäure-Anhydrid (in Form von Quarz, Sand oder Feuerstein), 2) Kali oder

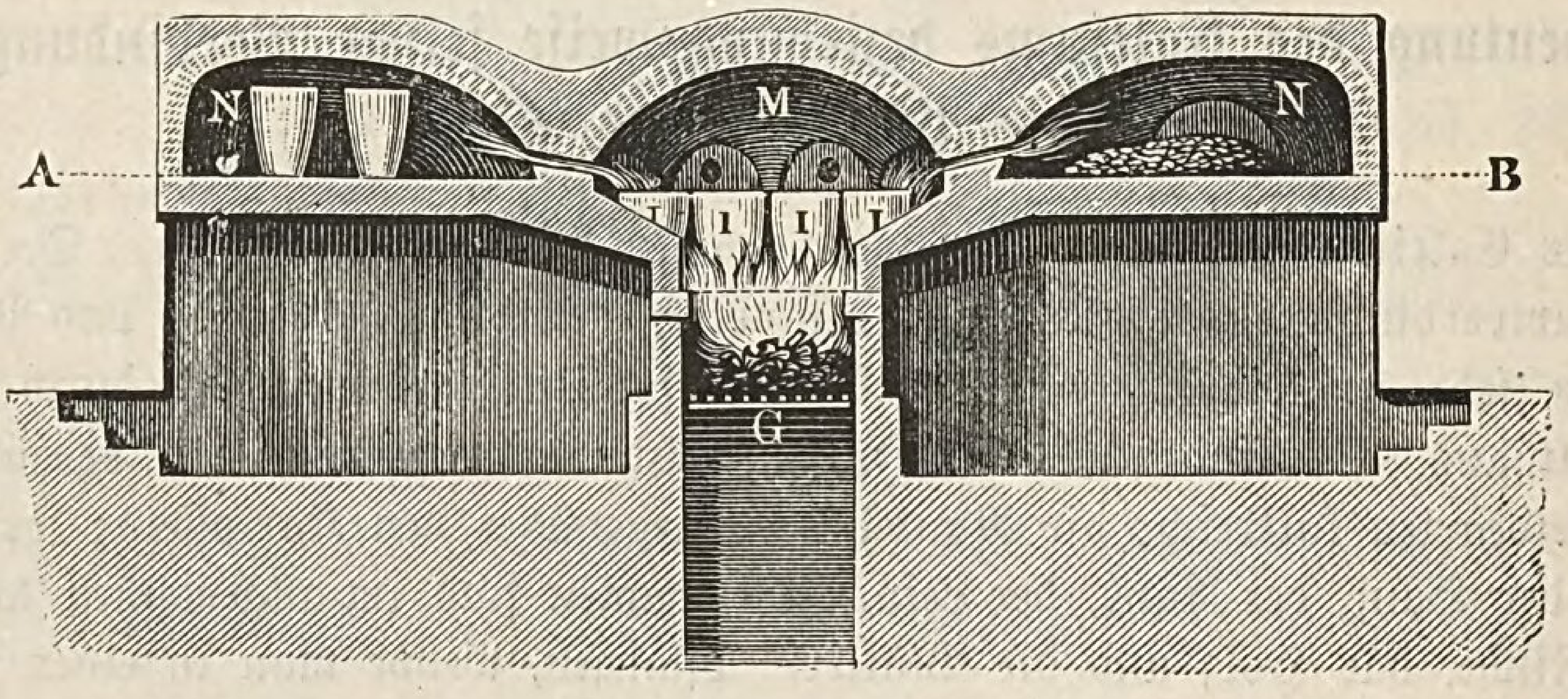


Fig. 25.

Natron (als Pottasche, Soda und Glaubersalz), 3) Kalk (als Marmor, Kalkspat, Kreide), 4) für gewisse Glassorten Bleioxyd (als Mennige). Zu ordinären Glassorten (Bouteillenglas) wendet man unreinen Sand an, welcher thon-, mergel- oder lehmhaltig ist und leichter schmilzt als reiner Sand. Die genannten Materialien werden in thönernen Schmelztiegeln (Glashäfen), welche sich in besonders zu diesem Zwecke konstruierten Öfen befinden (Fig. 25), zusammengeschmolzen und bilden dann eine zähe Masse, aus welcher sich entweder durch Blasen mit Hilfe der Pfeife (eines eisernen, mit aufgeschobenem hölzernem Griff versehenen Rohres), durch Einbringen in Formen oder durch Gießen die verschiedenen Gegenstände herstellen lassen. Zur Gewinnung von Spiegeltafeln und großen Fensterscheiben wird der geschmolzene Inhalt des Glashafens über eine mit Leisten versehene Tafel von Gußeisen ausgegossen und mit Hilfe einer Metallwalze gleichmäßig verteilt. Die Scheiben müssen nachher geschliffen und poliert werden. — Die fertigen Glasgegenstände werden in einem besondern Kühlofen sehr langsam abgekühlt, wodurch man ihnen

die große Sprödigkeit nimmt und sie in den Stand setzt, Temperaturwechsel, ohne zu zerspringen, zu ertragen. Je dünner das Glas ist, um so eher darf man es einer raschen und bedeutendern Temperaturänderung aussetzen (chemische Glasgerätschaften).

Strontium.

(Sr = 87,5.)

Zuerst 1807 von Davy, ganz rein aber erst 1855 von Bunsen und Matthiessen dargestellt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Das Strontium findet sich nicht gediegen, sondern als kohlensaures und schwefelsaures Salz in den ziemlich seltenen Mineralien Strontianit und Cölestin. Es wird durch Elektrolyse aus Chlorstrontium gewonnen und ist ein goldgelbes Metall, welches sich an trockener Luft ziemlich lange unverändert hält, an feuchter Luft jedoch unter Bildung von Hydroxyd rasch anläuft. Es zersetzt das Wasser lebhaft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Spec. Gew. = 2,5. Findet keine praktische Anwendung.

Verbindungen. Die Verbindungen des Strontiums haben im allgemeinen nur geringe Bedeutung. Die wichtigsten sind das kohlensaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz, sowie Chlorstrontium. Kohlensaurer Strontian $SrCO_3$ krystallisiert als Strontianit in rhombischen (mit denen des Aragonits übereinstimmenden) Formen. Er dient zur Gewinnung anderer Strontiumsalze und in neuerer Zeit hauptsächlich zur Abscheidung von krystallisierbarem Zucker aus der Melasse. Aus schwefelsaurem Strontian $SrSO_4$ besteht der Cölestin, ein gleichfalls im rhombischen System krystallisierendes Mineral. Schwefelsauren Strontian erhält man auch durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Strontiumlösung als weißes, erst in 7000 Teilen Wasser lösliches Pulver. Das salpetersaure Salz $Sr(NO_3)_2$ ist in Wasser löslich; man benutzt es zur Bereitung des roten bengalischen Feuers. Chlorstrontium $SrCl_2$ ist sehr leicht löslich und zerfließt an feuchter Luft. Es löst sich auch in Alkohol auf, die Lösung brennt mit roter Flamme. Die beiden letztgenannten Verbindungen erhält man durch Auflösen von Strontianit in Salpeter- beziehungsweise Salzsäure.

Barium.

(Ba = 137.)

Wurde 1808 von Davy durch Elektrolyse des Chlorbariums zuerst dargestellt. Der Name abgeleitet von Baryt (Schwerspat, βαρύς, schwer), dem in der Natur vorkommenden schwefelsauren Salze des Bariums.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Auch das Barium findet sich in der Natur nur verbunden in gewissen Salzen, wovon die wichtigsten der Schwerspat und der Witherit (kohlensaurer Baryt) sind. Ersterer namentlich ist ein ziemlich häufig in Krystallen oder krystallinischen derben Massen vorkommendes Mineral. Das aus Chlorbarium elektrolytisch abgeschiedene Metall ist gelb und oxydiert sich an der Luft sehr rasch. Spec. Gew. = 4,0.

Verbindungen. Von denselben besprechen wir im folgenden: Bariumoxyd (Baryt) nebst Bariumhydroxyd, Bariumsuperoxyd, kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Baryt, Chlorbarium.

Bariumoxyd BaO und Bariumhydroxyd BaH_2O_2.

Bariumoxyd wird durch heftiges Glühen von salpetersaurem Baryt als eine grauweiße Masse erhalten, welche sich mit Wasser unter starker Erhitzung zu Bariumhydroxyd vereinigt. Letzteres stellt man am besten aus Schwerspat $BaSO_4$ dar, indem man denselben mit Kohle glüht und die wässerige Lösung des entstandenen Schwefelbariums BaS durch Kochen mit Kupferoxyd zersetzt:

$$a)\ BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$$

$$b)\ BaS + \underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + H_2O = BaH_2O_2 + \underset{\text{Schwefelkupfer.}}{CuS}$$

Das Bariumhydroxyd krystallisiert aus seinen Lösungen in großen, wasserhellen Tafeln ($BaH_2O_2 + 8\,H_2O$), welche beim Glühen das Krystallwasser verlieren. Die Lösung reagiert stark alkalisch und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an.

Bariumsuperoxyd BaO_2

bildet sich beim gelinden Erhitzen von Bariumoxyd in Luft oder Sauerstoffgas. Es ist ein grauweißes Pulver, welches beim Glühen wieder in Bariumoxyd und Sauerstoff zerfällt und durch verdünnte Säuren unter Bildung eines Bariumsalzes und von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, z. B.:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Kohlensaurer Baryt $BaCO_3$

kommt in der Natur als Witherit vor, welcher in rhombischen (mit denen des Aragonits und Strontianits isomorphen) Krystallen oder in derben krystallinischen Massen auftritt. Künstlich erhält man diese Ver-

bindung als weißen Niederschlag durch Fällung einer löslichen Bariumverbindung mit kohlensauren Alkalien:

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,NaNO_3.$$

Der kohlensaure Baryt ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure.

Schwefelsaurer Baryt $BaSO_4$.

Sein Vorkommen als Schwerspat wurde schon erwähnt. Er wird künstlich durch Fällung löslicher Bariumverbindungen mit Schwefelsäure oder einem löslichen schwefelsauren Salze als weißer, schwerer, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag erhalten:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HCl.$$

Hierauf gründet sich die Anwendung der Schwefelsäure als Reagens auf Bariumverbindungen und die der löslichen Bariumverbindungen als Reagentien auf Schwefelsäure. Schwefelsaurer Baryt findet Anwendung als weiße Farbe (Permanentweiß), mißbräuchlich auch zum Verfälschen von Bleiweiß und Weizenmehl. Er bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Bariumverbindungen.

Salpetersaurer Baryt $Ba(NO_3)_2$.

In Wasser lösliches, in Würfeln oder Oktaedern krystallisierendes Salz; wird dargestellt durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Salpetersäure.

Chlorbarium $BaCl_2$

wird durch Auflösen von Schwefelbarium oder kohlensaurem Baryt in Salzsäure erhalten. Krystallisiert aus wässeriger Lösung in rhombischen Tafeln, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Reagens auf Schwefelsäure.

Chlorbarium ist, wie die löslichen Bariumverbindungen überhaupt, giftig.

Die Barium- und Strontiumverbindungen haben für den Landwirt keine besondere Bedeutung.

Reaktionen. Eine farblose Flamme wird durch Calciumsalze gelbrot, durch Strontiumsalze schön purpurrot, durch Bariumsalze gelbgrün gefärbt. Kohlensaure und schwefelsaure Alkalien bringen in den Lösungen der drei Metalle weiße Niederschläge hervor, jedoch muß zur Fällung des schwefelsauren Kalks die Calciumlösung konzentriert sein. Die durch kohlensaure Alkalien erzeugten Niederschläge lösen sich bei Zusatz von Salzsäure unter Aufbrausen (Kohlensäure-Entwicklung) wieder auf. Oxalsäure giebt noch in den verdünntesten Calciumlösungen einen weißen Niederschlag, welcher in verdünnter Salzsäure, nicht aber in Essigsäure löslich ist.

VIII. Magnesiumgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
24	Magnesium Mg	Magnesiumoxyd (Magnesia) MgO	Schwefelmagnesium MgS	Chlormagnesium $MgCl_2$	kohlensaure Magnesia $MgCO_3$	schwefelsaure Magnesia $MgSO_4$
65	Zink Zn	Zinkoxyd ZnO	Schwefelzink ZnS	Chlorzink $ZnCl_2$	kohlensaures Zinkoxyd $ZnCO_3$	schwefelsaures Zinkoxyd $ZnSO_4$
112	Cadmium Cd	Cadmiumoxyd CdO	Schwefelcadmium CdS	Chlorcadmium $CdCl_2$	kohlensaures Cadmiumoxyd $CdCO_3$	schwefelsaures Cadmiumoxyd $CdSO_4$

Die zweiwertigen, sämtlich metallischen Elemente dieser Gruppe, welche gleichfalls nicht gediegen in der Natur vorkommen, unterscheiden sich von den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden dadurch, daß sie das Wasser nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei höherer Temperatur zerlegen. Ihre Verwandtschaft zu Sauerstoff ist eine geringere, jedoch verbrennen sie, an der Luft erhitzt, zu Oxyd. Bei Luftabschluß genügend erhitzt, verwandeln sie sich in Dampf und lassen sich destillieren. Die Oxyde, Schwefelverbindungen und kohlensauren Salze der drei Metalle sind in Wasser unlöslich, löslich sind hingegen die Chlorverbindungen und die schwefelsauren Salze. Magnesium, Zink und Cadmium zeigen in fast all ihren Verbindungen Isomorphismus (die kohlensauren Salze sind auch mit kohlensaurem Kalk — als Kalkspat — isomorph). — Zu dieser Gruppe rechnet man noch das sehr seltene Metall Indium, welches wir jedoch übergehen können.

Magnesium.

(Mg = 24.)

Das Magnesium wurde zuerst 1808 von Davy, später rein von Liebig und Bussy dargestellt.

Vorkommen. Magnesium ist in Verbindungen sehr verbreitet. Es kommt als kohlensaures Salz vor im Magnesit, welcher verbunden mit kohlensaurem Kalk den massenhaft auftretenden Dolomit bildet. Fast jeder Kalkstein und Mergel enthält kleine Mengen von kohlensaurer Magnesia. Kieselsaure Magnesia bildet eine Reihe wichtiger Mineralien, wie Talk, Serpentin, Speckstein, Meerschaum, oder sie ist an der Zusammensetzung solcher beteiligt (Augit, Hornblende). Schwefel=

saure Magnesia findet sich gelöst in den sogenannten Bitterwassern, in den Salzsolen und im Meerwasser. Auch Chlormagnesium erscheint in den beiden letzteren. Jeder Boden enthält etwas Magnesium, und an der Zusammensetzung des pflanzlichen und des tierischen Organismus nimmt dasselbe regelmäßigen Anteil. Die Asche der Pflanzen enthält meist phosphorsaure Magnesia, welche auch ein Bestandteil der Knochen ist. Die Muschelschalen enthalten etwas kohlensaure Magnesia.

Darstellung und Eigenschaften. Das Element wird dargestellt durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlormagnesium oder durch Zusammenschmelzen dieser Verbindung mit metallischem Natrium, wobei sich Chlornatrium bildet. Magnesium, welches gewöhnlich in Form von Draht oder Band in den Handel kommt, ist silberweiß, stark glänzend, weich und dehnbar. Spec. Gew. = 1,75. Schmilzt in der Rotglühhitze, läßt sich destillieren. An trockener Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt aber beim Erhitzen mit blendendem Lichte zu Magnesiumoxyd (Magnesiumlicht, verwendbar zum Photographieren in vom Sonnenlichte abgeschlossenen Räumen). Zersetzt Wasser bei 100° ziemlich lebhaft.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Magnesiums heben wir als besonders wichtig hervor: Magnesiumoxyd nebst Magnesiumhydroxyd; kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure und kieselsaure Magnesia, Chlormagnesium.

Magnesiumoxyd MgO und Magnesiumhydroxyd MgH_2O_2.

Magnesiumoxyd (Magnesia, Bittererde) bildet sich beim Verbrennen des Metalles und wird am einfachsten durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhalten (gebrannte Magnesia). Feines, weißes, lockeres Pulver, unschmelzbar (dient, gemengt mit Thon, zur Herstellung feuerfester Tiegel). Verbindet sich mit Wasser langsam und unter schwacher Erwärmung zu Magnesiumhydroxyd, welches eine weit schwächere Basis als Calciumhydroxyd ist, nicht ätzend wirkt, nur langsam Kohlensäure anzieht und schon bei gelindem Erhitzen Wasser abgiebt. Sehr schwer löslich in Wasser. Dient als Arzneimittel und eines der besten Gegenmittel bei Arsen- und Phosphorvergiftungen.

Kohlensaure Magnesia $MgCO_3$.

Das Vorkommen dieser Verbindung wurde schon erwähnt. Versetzt man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen weißen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein

lockeres Pulver bildet (Magnesia alba) und eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiumhydroxyd darstellt.

Schwefelsaure Magnesia $MgSO_4$,

bekannt unter dem Namen Bittersalz, ist der wirksame Bestandteil der sogenannten Bitterwasser (z. B. von Epsom, Püllna, Friedrichshall), aus welchen dasselbe durch Eindampfen in leicht löslichen Krystallen des rhombischen Systems ($MgSO_4 + 7\,H_2O$) erhalten werden kann. Man stellt das Salz dar aus kohlensaurer Magnesia (Magnesit oder Dolomit) und Schwefelsäure. — Erwähnung verdienen die bei Staßfurt vorkommenden Mineralien Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ und Kainit $MgSO_4 + KCl + 3\,H_2O$; sie finden Anwendung zur Darstellung von Bittersalz bezw. von Kalisalzen.

Phosphorsaure Magnesia $Mg_3P_2O_8$

findet sich in der Asche der Pflanzen, namentlich der Getreidekörner, sowie in geringer Menge in den Knochen. Man erhält sie als weißen Niederschlag beim Zusammenbringen einer Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron mit der Lösung eines Magnesiumsalzes. — Von Bedeutung ist auch die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia $(NH_4)MgPO_4 + 6\,H_2O$, welche durch Zusatz von phosphorsaurem Natron zur wässerigen Lösung eines Magnesiumsalzes bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak als weißer, unlöslicher Niederschlag erhalten wird. Diese Verbindung findet sich öfter als Bestandteil tierischer Konkretionen (Harnsteine), im faulenden Harn und in manchen Guanosorten.

Kieselsaure Magnesia

kommt als Olivin Mg_2SiO_4 in basaltischen Gesteinen — wasserhaltig als Talk und Talkschiefer, Speckstein, Meerschaum und Serpentin — verbunden mit kieselsaurem Kalk (und Eisenoxydul) als Augit, Hornblende und Asbest vor. Der Asbest ist sehr feinfaserig und wird zur Herstellung unverbrennlicher Gewebe verwendet. Kieselsaure Magnesia ist auch neben kieselsaurer Thonerde ein Bestandteil des meist dunkel gefärbten Magnesiaglimmers oder Biotits.

Chlormagnesium $MgCl_2$

findet sich gelöst im Meerwasser, in gewissen Mineralquellen und in Salzsolen. Wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Salzsäure. Krystallisiert mit 6 Molekülen Krystallwasser in zerfließlichen

Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Salzsäure in ein Gemenge von Chlormagnesium und Magnesia verwandeln. Chlormagnesium ist für die Pflanzen schädlich.

Mit Chlorkalium bildet es den Carnallit (siehe Chlorkalium).

Bedeutung des Magnesiums beziehungsweise seiner Verbindungen für die Pflanzen und Tiere.

In den Pflanzen treten Magnesiumverbindungen regelmäßig und in nicht unbedeutender Menge, wenn auch im allgemeinen nicht so reichlich auf, wie Kalium- und Calciumverbindungen. Am meisten findet sich Magnesium, und zwar als phosphorsaures Salz, in den Getreidekörnern, speciell in den Samenhüllen (also auch in der Kleie). Das Magnesium gehört ebenso wie Kalium und Calcium zu den notwendigen Pflanzennährstoffen; bei völligem Ausschluß oder zu geringer Zufuhr von Magnesiumverbindungen können die Pflanzen nicht gedeihen. Meist ist im Boden genug Magnesium vorhanden, um die Pflanzen mit demselben zu versorgen. Nur selten wird es notwendig sein, dem Boden Magnesium zuzuführen, was übrigens stets gleichzeitig bei Anwendung von (Staßfurter) Kalisalzen, Mergel &c. geschieht, da diese Stoffe immer eine gewisse Menge Magnesiumverbindungen enthalten. Daß man durch Düngung mit schwefelsaurer Magnesia manchmal günstige Erfolge erzielt hat, ist wohl auf eine ähnliche indirekte Wirkung zurückzuführen, wie sie vom Gips ausgeübt wird.

Im tierischen Körper tritt Magnesia an Phosphorsäure, seltener an Kohlensäure gebunden und in Gesellschaft der entsprechenden Kalksalze auf. Die Knochen enthalten etwas phosphorsaure Magnesia, die Schalen der Muscheln u. s. w. etwas kohlensaure Magnesia. Gelöst kommt phosphorsaure Magnesia auch in den tierischen Flüssigkeiten vor.

Zink.

(Zn = 65.)

Dieses Metall kam zuerst aus dem Orient nach Europa, wo es erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts aus seinen Erzen gewonnen wird.

Vorkommen. Das Zink findet sich in der Natur ziemlich reichlich verbunden mit Schwefel, als Zinkblende, als kohlensaures Salz im Zinkspat oder edlen Galmei, als kieselsaures Salz im Kieselzinkerz, seltener als Zinkvitriol (schwefelsaures Zinkoxyd). — Die auf zinkhaltigem Boden wachsenden Pflanzen enthalten nicht selten beträchtliche Mengen dieses Metalles (Galmeiveilchen). Eine allgemeine Bedeutung für die Pflanzen und ebenso für Tiere hat das Zink jedoch nicht.

Darstellung. Zur Gewinnung des Metalls röstet man die Zinkerze (Zinkspat, Zinkblende), wodurch dieselben in Zinkoxyd übergeführt werden, und reduziert letzteres durch Erhitzen mit Kohle in feuerfesten irdenen Tiegeln, Muffeln oder Röhren (englische, schlesische oder belgische Methode). Das Zink verflüchtigt sich und wird in geeigneten Vorlagen

verdichtet. Das in den Handel kommende Zink ist unrein; es enthält gewöhnlich Blei, Eisen, Arsen und Cadmium. Chemisch reines Zink erhält man durch Reduktion von reinem Zinkoxyd mit Kohle.

Eigenschaften. Das Zink ist bläulichweiß, vollkommen metallglänzend, von krystallinischem Gefüge. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und brüchig, zwischen 100° und 150° jedoch ziemlich dehnbar (läßt sich dann zu Blech walzen und zu Draht ausziehen), über 200° wieder sehr spröde. Spec. Gew. = 7,1. Es schmilzt bei 400° und verwandelt sich bei Rotglut in Dampf, welcher entzündet mit bläulichweißer Flamme zu Zinkoxyd verbrennt. An der Luft überzieht sich das Zink bald mit einer dünnen Schicht von kohlensaurem Zinkoxyd, welche das Metall vor weiterer Oxydation schützt. In verdünnten Säuren löst es sich sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung auf. Es scheidet die meisten schweren Metalle, d. h. solche, deren specifisches Gewicht über 5 liegt, aus ihren Salzlösungen in metallischem Zustande aus.

Das Zink findet mannigfache und ausgedehnte Verwendung, z. B. zu Dachbedeckungen, Dachrinnen, Wasserbehältern, zum Gießen von Ornamenten, Statuen 2c., zum Überziehen von Eisendraht, Blech und eisernen Geräten (zum Schutz gegen Oxydation), endlich zur Herstellung des Messings (Zink und Kupfer), des Neusilbers (Zink, Kupfer und Nickel) und anderer Legierungen.

Verbindungen. Als die wichtigsten derselben besprechen wir Zinkoxyd und Zinkhydroxyd, Schwefelzink, kohlensaures und schwefelsaures Zinkoxyd, Chlorzink.

Zinkoxyd ZnO und Zinkhydroxyd ZnH_2O_2.

Ersteres entsteht beim Verbrennen des Zinks, sowie beim Erhitzen von kohlensaurem Zinkoxyd. Es ist ein weißes, lockeres, in der Hitze vorübergehend gelb werdendes Pulver, unlöslich in Wasser, welches unter dem Namen Zinkweiß als Anstrichfarbe benutzt wird. Das Zinkweiß hat vor dem Bleiweiß den Vorzug, daß es haltbarer ist, indem der damit bereitete Anstrich durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird. Zinkhydroxyd wird als weißer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Zinksalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt; der Niederschlag löst sich im Überschuß des Fällungsmittels leicht auf.

Schwefelzink ZnS

findet sich als Zinkblende in gelben bis braunen diamantglänzenden, leicht spaltbaren Krystallen des regulären Systems (Rhombendodekaeder,

Oktaeder) und in derben Massen. Entsteht als weißer Niederschlag beim Fällen einer Zinksalzlösung mit Schwefelammonium:

$$ZnSO_4 + 2(NH_4)HS = ZnS + H_2S + (NH_4)_2SO_4$$

schwefels. Zinkoxyd	Ammoniumhydrosulfür	Schwefelzink		schwefels. Ammoniak.

Kohlensaures Zinkoxyd $ZnCO_3$

bildet, in Rhomboedern krystallisierend, den Zinkspat (isomorph mit Kalkspat und Magnesit). Bei Zusatz von kohlensaurem Natron zur Lösung eines Zinksalzes entsteht ein weißer Niederschlag, welcher neben $ZnCO_3$ Zinkhydroxyd enthält.

Schwefelsaures Zinkoxyd $ZnSO_4$ (Zinkvitriol)

krystallisiert aus seinen Lösungen, erhalten durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure oder durch Auslaugen gerösteter zinkblendehaltiger Erze, mit 7 Molekülen Krystallwasser in farblosen, nadel- oder säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems (isomorph mit Bittersalz). Zinkvitriol, auch weißer Vitriol genannt, findet Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, sowie als Desinfektionsmittel.

Chlorzink $ZnCl_2$

wird erhalten durch Auflösen von Zink in Salzsäure und krystallisiert aus sehr konzentrierter Lösung mit einem Molekül Krystallwasser. Das wasserhaltige Salz zersetzt sich (wie wasserhaltiges Chlormagnesium) beim Erhitzen teilweise unter Abgabe von Chlorwasserstoff; dabei hinterbleibt oxydhaltiges Chlorzink. Wasserfrei erhält man die Verbindung am besten durch Erhitzen von Zink in Chlorgas als eine weißgraue, durchscheinende Masse, welche bei 100° schmilzt und in der Glühhitze destilliert werden kann (Zinkbutter). Chlorzink ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfließt an der Luft, wirkt ätzend und ist, wie die meisten Zinkverbindungen, giftig. Es findet Anwendung in der Färberei und als Mittel zum Konservieren des Holzes.

Cadmium.

(Cd = 112.)

1818 fast gleichzeitig von Stromeyer und Hermann entdeckt.

Dieses seltene Metall findet sich, verbunden mit Schwefel, als Greenockit und tritt als Begleiter des Zinks in der Zinkblende und in anderen Zinkerzen auf. Es ist daher ein Bestandteil des rohen Zinks, aus welchem es auch gewonnen wird. Das Cadmium ist zinnweiß, weich und biegsam, schmilzt bei 315° und verdampft bei etwa 430° (leichter als das Zink). Spec. Gew. = 8,7. An der Luft erhitzt,

verbrennt es zu braunem Cadmiumoxyd CdO. Man benutzt es zur Herstellung gewisser leicht schmelzbaren Legierungen. Eine Legierung von 3 Teilen Cadmium, 4 Teilen Zinn, 16 Teilen Wismut und 8 Teilen Blei schmilzt schon bei 60—70°.

Die löslichen Cadmiumsalze geben mit Schwefelwasserstoff einen schön gelben Niederschlag von CdS, welcher als Malerfarbe benutzt wird. Schwefelsaures Cadmiumoxyd $CdSO_4$ findet Anwendung in der Medizin, Brom- und Jodcadmium ($CdBr_2$ und CdJ_2) in der Photographie.

Reaktionen. In den mit Ammoniak und Salmiak versetzten Lösungen der Magnesiumsalze erzeugt phosphorsaures Natron einen weißen Niederschlag; auch kohlensaures Natron giebt einen solchen, jedoch nur bei Abwesenheit von Salmiak.

Zinksalzlösungen werden durch kohlensaures Natron weiß gefällt, desgleichen durch Schwefelammonium; der im letztern Falle entstehende Niederschlag von Schwefelzink ist in Säuren leicht löslich, unlöslich jedoch in Kalilauge (und in Essigsäure). Wird Zinkoxyd mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, so bildet sich eine schön grün gefärbte Masse.

Cadmium wird aus seinen Lösungen durch Zink in metallischem Zustande gefällt; die Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag.

IX. Aluminiumgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.			
11	Bor B	Borsäure-Anhydrid B_2O_3	Borsäure H_3BO_3	Fluorbor BFl_3	Chlorbor BCl_3
27	Aluminium Al	Aluminiumoxyd Al_2O_3	Aluminiumhydroxyd H_3AlO_3	Fluoraluminium $AlFl_3$	Chloraluminium $AlCl_3$

Bor und Aluminium sind dreiwertig. Während das Bor zu den Nichtmetallen gerechnet wird, gehört das Aluminium zu den Metallen. Die Borsäure ist eine der schwächsten Säuren, sie färbt blauen Lackmus nur schwach rot, gelbes Curcumapapier hingegen braun (Eigenschaft der Basen) und steht also gewissermaßen auf der Grenze der Säuren und Basen; Aluminiumhydroxyd kann geradezu sowohl die Rolle einer Basis als einer Säure spielen. Schwefelsaures Aluminiumoxyd (schwefelsaure Thonerde) ist in Wasser löslich und bildet mit schwefelsauren Alkalien unter Hinzutritt von 24 Molekülen Wasser Doppelsalze, die sogenannten Alaune. — Bor und Aluminium kommen nur in Verbindungen in der Natur vor, das Aluminium besonders in kieselsauren Salzen.

Bor.

(B = 11.)

1808 gleichzeitig von Davy in England und Gay-Lussac und Thénard in Frankreich aus Borsäure dargestellt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Das Bor findet sich nur spärlich, und zwar in Form von Borsäure fest als Sassolin,

gelöst in einigen heißen Quellen, dampfförmig in den sogenannten Suffionen (Toskana), das sind borsäurehaltige, der Erde entströmende heiße Wasserdämpfe. Natürlich vorkommende borsaure Salze sind namentlich der Borax (borsaures Natron) und der Boracit (borsaure Magnesia mit Chlormagnesium). Man erhält das Bor als amorphes Pulver durch Erhitzen von Borsäure-Anhydrid mit Natrium, in Krystallen (des quadratischen Systems) durch Auflösen von amorphem Bor in schmelzendem Aluminium und Erkaltenlassen der geschmolzenen Masse; beim Erstarren scheidet sich das Bor in farblosen oder gelben Krystallen aus, die an Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Härte dem Diamant gleichkommen (Diamantbor). Das amorphe wie das krystallisierte Bor sind unschmelzbar, das krystallisierte auch unverbrennlich und unauflöslich in Säuren, während das amorphe, an der Luft erhitzt, zu Borsäure-Anhydrid verbrennt und sich in Salpetersäure auflöst.

Verbindungen. Von den Borverbindungen besprechen wir nur Borsäure-Anhydrid nebst Borsäure und borsaures Natron.

Borsäure-Anhydrid B_2O_3 und Borsäure H_3BO_3.

Erstere Verbindung entsteht beim Verbrennen von amorphem Bor oder beim Glühen der Borsäure:

$$2\,H_3BO_3 = B_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Das Borsäure-Anhydrid ist eine durchsichtige glasartige Masse, welche in der Glühhitze schmilzt und bei heftiger Weißglut sich verflüchtigt. In Wasser löst sie sich allmählich unter Bildung von Borsäure H_3BO_3 auf. Letztere erhält man am besten durch Zersetzung von borsaurem Natron mit Salzsäure; im großen wird sie aus den obenerwähnten Suffionen gewonnen. Sie bildet farblose Krystallblättchen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind und sich beim Kochen der Lösungen mit den Dämpfen des Lösungsmittels verflüchtigen. Die alkoholische Lösung brennt angezündet mit grün gesäumter Flamme. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, sie wird bei gewöhnlicher Temperatur durch die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen verdrängt. In der Hitze treibt sie jedoch wegen der Feuerbeständigkeit des Borsäure-Anhydrids umgekehrt fast alle anderen Säuren aus ihren Salzen aus.

Borsaures Natron $Na_2B_4O_7$ (Borax)

leitet sich, wie seine Formel $Na_2B_4O_7$ beweist, nicht von der gewöhnlichen Borsäure H_3BO_3 ab, sondern hat eine kompliziertere Zusammensetzung (läßt sich deuten als $Na_2O + 4\,H_3BO_3 - 6\,H_2O$).

Der Borax findet sich mit Steinsalz am Rande mehrerer Seen in Tibet, auch in großen Krystallen auf dem Boden des seichten Clar-Sees in Kalifornien. Man stellt ihn dar aus Borsäure und kohlensaurem Natron. Das Salz krystallisiert mit 10 Molekülen Krystallwasser in Formen des monoklinen Systems. Bläht sich vor dem Lötrohr unter Verlust des Krystallwassers stark auf und schmilzt zu einer klaren Perle, worin sich Metalloxyde, oft mit bestimmter Färbung, auflösen. Der Borax findet Anwendung zum Löten und als Lötrohr-Reagens; auch dient er als Arzneimittel.

Das Bor und seine Verbindungen besitzen keine landwirtschaftliche Bedeutung.

Aluminium.

(Al = 27.)

Zuerst 1827 von Wöhler dargestellt.

Vorkommen. Das Aluminium, welches nur in Verbindungen vorkommt, ist eines der verbreitetsten und wichtigsten Elemente. Mit Sauerstoff vereinigt bildet es die Thonerde (Aluminiumoxyd), aus welcher die Edelsteine Sapphir und Rubin sowie der Smirgel bestehen. Aluminiumhydroxyd findet sich als Hydrargyllit. Schwefelsaure Thonerde bildet einen Bestandteil des Alaunsteins und des Alauns. Das Mineral Kryolith enthält Aluminium, gebunden an Fluor. Weit reichlicher als in diesen Verbindungen erscheint das Aluminium jedoch in Form von kieselsauren Salzen. Aus kieselsaurer Thonerde besteht namentlich der Thon, welcher im reinsten Zustande den Kaolin oder die Porzellanerde bildet. Doppelverbindungen von kieselsaurer Thonerde mit anderen kieselsauren Salzen sind die schon früher erwähnten höchst wichtigen Mineralien der Feldspat- und der Glimmergruppe (Gemengteile der Gesteine Granit, Gneis rc.).

Darstellung. Man erhält Aluminium durch Glühen von Chloraluminium oder Kryolith mit Natrium, wobei gleichzeitig Chlor- bezw. Fluornatrium entsteht.

Eigenschaften. Das Aluminium ist bläulichweiß und besitzt starken Metallglanz. An der Luft bleibt es unverändert. Spec. Gew. = 2,56. Das Metall ist sehr weich, läßt sich zu dünnem Draht ausziehen und zu feinen Blättchen auswalzen. Es löst sich unter Wasserstoffentwicklung sowohl in Kali- und Natronlauge als auch in Salzsäure auf, wird jedoch von Salpetersäure nicht angegriffen. Von seinen Legierungen ist die wichtigste die Aluminiumbronze, welche aus 9 Teilen Kupfer und 1 Teil Aluminium besteht und eine schöne goldgelbe Farbe besitzt. Aluminium

und Aluminiumbronze finden Anwendung zum Verfertigen von Schmucksachen, kleinen Gefäßen, physikalischen Instrumenten ꝛc.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Aluminiums sind für uns nur folgende von Bedeutung: Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd, schwefelsaure Thonerde nebst Alaun, kieselsaure Thonerde.

Aluminiumoxyd (Thonerde) Al_2O_3 und Aluminiumhydroxyd AlH_3O_3.

Aluminiumoxyd kommt vor als Korund, Sapphir (blau) und Rubin (rot), welche im hexagonalen System krystallisieren, sowie als Smirgel. Letzterer findet wegen seiner großen Härte Anwendung zum Schleifen. Aluminiumhydroxyd, im Mineralreich als Hydrargyllit auftretend, wird als weißer, kleisterähnlicher Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit kohlensaurem Ammoniak versetzt. Dabei wird Kohlensäure frei, da das Aluminium kein kohlensaures Salz zu bilden vermag. Das Aluminiumhydroxyd löst sich sowohl in Säuren als auch in Kali- oder Natronlauge leicht auf; es ist im stande, sowohl die Rolle einer Basis als die einer Säure zu spielen. Die im letztern Falle entstehenden Verbindungen nennt man Aluminate (z. B. Kaliumaluminat). Beim Erhitzen zerfällt das Hydroxyd in Wasser und Thonerde ($2\,AlH_3O_3 = 3\,H_2O + Al_2O_3$). Es besitzt die Fähigkeit, mit organischen Farbstoffen unlösliche Verbindungen einzugehen, und dient deshalb zur Darstellung von Farben und als Beize in der Zeugfärberei (siehe schwefelsaure Thonerde).

Schwefelsaure Thonerde $Al_2(SO_4)_3$.

Dieses Salz wird unter anderem durch Zersetzung von Thon (kieselsaurer Thonerde) mit Schwefelsäure dargestellt und dient zu vielen Zwecken, für welche früher ausschließlich Alaun (siehe unten) benutzt wurde, so in der Färberei als Beizmittel, zum Leimen des Papiers u. s. w. Man nennt es auch wohl konzentrierten Alaun.

Die schwefelsaure Thonerde bildet mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle Doppelsalze, die sogenannten Alaune. Dieselben enhalten im krystallisierten Zustande, wobei sie fast stets im Oktaeder erscheinen, 24 Moleküle Krystallwasser. Der wichtigste Alaun ist der Kali-Alaun (gewöhnlich kurz als Alaun bezeichnet) von der Formel: $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$. Derselbe wird im großen gewonnen:

1) durch Brennen und Auslaugen des bei Tolfa in Italien vorkommenden Alaunsteins (Alunit), welcher die Bestandteile des Alauns fertig gebildet enthält (römischer Alaun);

2) durch Zersetzung von Thon mit Schwefelsäure und Zusatz von schwefelsaurem Kali;

3) aus Alaunschiefer und Alaunerde (Thon, gemengt mit Bitumen, Kohle und Schwefelkies). Dieselben werden geröstet, einige Zeit an der Luft der Verwitterung überlassen und hierauf mit Wasser ausgelaugt. Der Schwefel des Schwefelkieses hat sich in Schwefelsäure verwandelt, welche mit dem Aluminiumoxyd des Thons schwefelsaure Thonerde bildet. Setzt man zu der konzentrierten Lauge ein Kaliumsalz (Chlorkalium oder schwefelsaures Kali), so schlägt sich der weniger leicht lösliche Alaun als Alaunmehl nieder, welches wieder aufgelöst und in Fässern zur Krystallisation gebracht wird.

Der Alaun besitzt einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem hingegen leicht löslich, schmilzt in seinem Krystallwasser und giebt dasselbe bei stärkerem Erhitzen ab (gebrannter Alaun); zersetzt sich beim Glühen. Er findet wichtige Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, in der Weißgerberei, als Arzneimittel.

Kieselsaure Thonerde

findet sich zuweilen krystallisiert als Cyanit Al_2SiO_5, weit häufiger und in großer Menge verbunden mit anderen kieselsauren Salzen (der Metalle Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen u. a.) in vielen wichtigen Mineralien, welche meist früher schon erwähnt wurden. Es sei hier nur erinnert an Kalifeldspat $K_2Al_2Si_6O_{16}$, Natronfeldspat $Na_2Al_2Si_6O_{16}$, Kalkfeldspat $CaAl_2Si_2O_8$, Leucit $K_2Al_2Si_4O_{12}$, Kaliglimmer, Magnesiaglimmer. Der Granat besteht häufig aus kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kalk; er krystallisiert im regulären System, meist im Rhombendodekaeder oder Granatoeder.

Alle diese Mineralien nehmen wesentlichen Anteil an der Zusammensetzung der Gesteine, welch letztere meist Gemenge mehrerer Mineralien sind. So besteht z. B. der Granit aus Kalifeldspat, Glimmer und Quarz (dieselben Bestandteile enthält der Gneis, jedoch liegen dabei die Glimmerblättchen annähernd parallel), der Glimmerschiefer aus Glimmer und Quarz, der Porphyr aus einem innigen Gemenge von Kalifeldspat und Quarz, welches größere Krystalle dieser Mineralien umschließt, der Syenit aus Kalifeldspat und Hornblende, der Basalt vorwiegend aus einem natronhaltigen Kalkfeldspat, Augit und Magneteisen. Der Trachyt besteht aus einer Grundmasse von Kalifeldspat, worin größere rissige Krystalle desselben Minerals liegen.

Wasserhaltige, in der Natur vorkommende kieselsaure Salze, welche in der Regel Aluminium nebst Natrium, Kalium oder Calcium

enthalten, sind die sogenannten Zeolithe (ζέω, siede — weil sie meist die Eigenschaft haben, vor dem Lötrohr unter Aufschäumen zu schmelzen). Dieselben werden durch Säuren leicht zersetzt. Sie treten besonders in Hohlräumen des Basalts und anderer Gesteine, jedoch niemals in größeren Massen, auf und sind als Umwandlungsprodukte anderer Mineralien, namentlich aus der Feldspatgruppe, zu betrachten.

Als das Endprodukt der unter Einwirkung der Luft, der Kohlensäure und des Wassers stattfindenden Verwitterung und Auslaugung der obengenannten Mineralien, insbesondere der Feldspate (bezw. der feldspatreichen Gesteine), ist der Thon zu bezeichnen, welcher im wesentlichen aus wasserhaltiger kieselsaurer Thonerde besteht.

Die in der Luft enthaltene oder im Wasser gelöste Kohlensäure wirkt auflösend oder zersetzend auf die kieselsauren Salze von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium und Eisen ein. Findet eine Zersetzung statt, so entsteht ein kohlensaures Salz, und Kieselsäure wird abgeschieden. Kohlensaures Kali und Natron sind in Wasser löslich, kohlensaure Magnesia, kohlensaurer Kalk und kohlensaures Eisenoxydul unlöslich. Jedoch werden die drei letztgenannten Salze durch überschüssige Kohlensäure in lösliche saure (doppeltkohlensaure) Salze übergeführt. Die kieselsaure Thonerde wird, da es kein Aluminiumsalz der Kohlensäure giebt, von dieser Säure nicht zersetzt. Sie hinterbleibt deshalb, meist gemengt mit freier Kieselsäure, oft auch mit den ungelöst gebliebenen kohlensauren Salzen des Calciums und Magnesiums. Das in Wasser gelöste doppeltkohlensaure Eisenoxydul nimmt an der Luft begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich unter Abgabe der Kohlensäure in Eisenhydroxyd, welches den Thon häufig gelb bis braun färbt. Der Sauerstoff der Luft wirkt befördernd auf die Verwitterung, indem er die in manchen Mineralien vorhandenen niederen Oxydationsstufen des Eisens und Mangans in solche mit mehr Sauerstoff (Eisenoxyd, Manganoxyd) überführt. Dadurch wird der Zusammenhang der betreffenden Mineralsubstanz gelockert und das Eindringen des Wassers und der Kohlensäure begünstigt.

Sehr wichtig ist auch die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs auf den viel verbreiteten Schwefelkies, welcher sich dabei in Eisenvitriol und Schwefelsäure verwandelt, die im Bodenwasser gelöst weitere Umsetzungen bewirken.

Der reinste Thon, welcher als Kaolin oder Porzellanerde bezeichnet wird, ist eine weiße, amorphe, undurchsichtige Masse, deren Zusammensetzung der Formel $Al_2Si_2O_7 + 2\,H_2O$ entspricht. Er saugt begierig Wasser auf und ist, damit durchtränkt, zähe und knetbar (plastisch). Durch Erhitzen bis zum Glühen (Brennen) wird er hart und klingend und verliert die Fähigkeit, bei Zusatz von Wasser zu erweichen. Der reine Thon ist feuerbeständig, d. h. er schmilzt selbst im stärksten Ofenfeuer nicht. Er findet sich in Nestern und Lagern im Granit und Porphyr. Der gewöhnliche Thon ist weiß, grau, gelb oder braun, gleichfalls plastisch und verbreitet — ebenso wie Kaolin — namentlich beim Anhauchen den bekannten Thongeruch. Er läßt sich als Porzellanerde betrachten, welche

durch sehr feinen Quarzsand, kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia, Eisen- und Manganhydroxyd mehr oder weniger verunreinigt ist. Durch die Beimengung von kohlensaurem Kalk und Eisenhydroxyd wird der Thon leichter schmelzbar. Er findet sich sehr verbreitet im nördlichen und nordwestlichen Deutschland. Der Lehm ist ein durch Eisenhydroxyd und Sand stark verunreinigter Thon von gelber Farbe, nur wenig plastisch. Als Mergel bezeichnet man ein Gemenge von Thon mit kohlensaurem Kalk. Der Löß, welcher z. B. im Rheinthal stellenweise in bedeutender Mächtigkeit auftritt, besteht aus meist kalkreichem, durch Eisenhydroxyd gelb gefärbtem Thon, gemengt mit höchst feinen Quarzteilchen; er ist nicht plastisch.

Der Thon ist ein allgemeiner Bestandteil der Ackererde, jedoch tritt er darin in höchst wechselnder Menge auf. Sehr thonreichen Boden bezeichnet man als „schweren Thonboden" (zäh, stark wasserhaltend, undurchlässig, daher „naß" und „kalt"); einen Gegensatz dazu bildet der der Vegetation weit günstigere „milde Lehmboden", welcher durch eine richtige Vermischung von Sand und Thon die gehörige Bündigkeit und wasserhaltende Kraft mit Lockerheit und Durchlässigkeit vereinigt.

Das Absorptionsvermögen des Bodens für Pflanzennährstoffe wird wesentlich mitbedingt durch die Gegenwart von Aluminiumverbindungen, wahrscheinlich von den Zeolithen ähnlichen, wasserhaltigen Doppelsalzen der Kieselsäure. Solche treten in thonhaltigen Böden allgemein auf und tragen insbesondere zur Absorption des Kalis bei. — Wenngleich in einzelnen Pflanzen (namentlich Flechten und Lycopodiumarten) ziemlich bedeutende Mengen von Thonerde gefunden wurden, so gehört das Aluminium doch nicht zu den allgemein notwendigen Pflanzennährstoffen. Auch für den tierischen Organismus sind die Verbindungen desselben ohne Bedeutung.

Fabrikation der Thonwaren.

Zur Herstellung des echten Porzellans, welches eine weiße, sehr harte, durchscheinende und klingende Masse darstellt, verwendet man den reinsten Kaolin, womit man gepulverten Feldspat, Gips (oder Kreide) und feinen Quarzsand mischt. Diese Zusätze (Flußmittel) schmelzen beim Brennen, füllen die Poren des Kaolins aus und machen dadurch die Masse durchscheinend (ähnlich wie Papier durch Öl durchscheinend wird). Die genannten Materialien werden fein gemahlen, geschlämmt und noch feucht gemengt. Aus der möglichst gleichförmigen Mischung formt man die Gegenstände entweder auf der Töpferscheibe oder durch Pressen in Formen. Darauf werden dieselben langsam getrocknet und dann einer schwachen Glühhitze ausgesetzt. Dadurch verlieren sie die Fähigkeit, mit Wasser zu zerfallen. Die gebrannten Geschirre werden hierauf in die Glasurbrühe, das ist Wasser, in welchem gepulverter Feldspat aufgerührt ist, getaucht; die poröse Masse bedeckt sich, indem sie das Wasser aufsaugt, mit einer feinen Schicht von Feldspatpulver. Nach dem Trocknen werden die Gegenstände in Kapseln gesetzt und in dem Porzellanofen (Fig. 26)

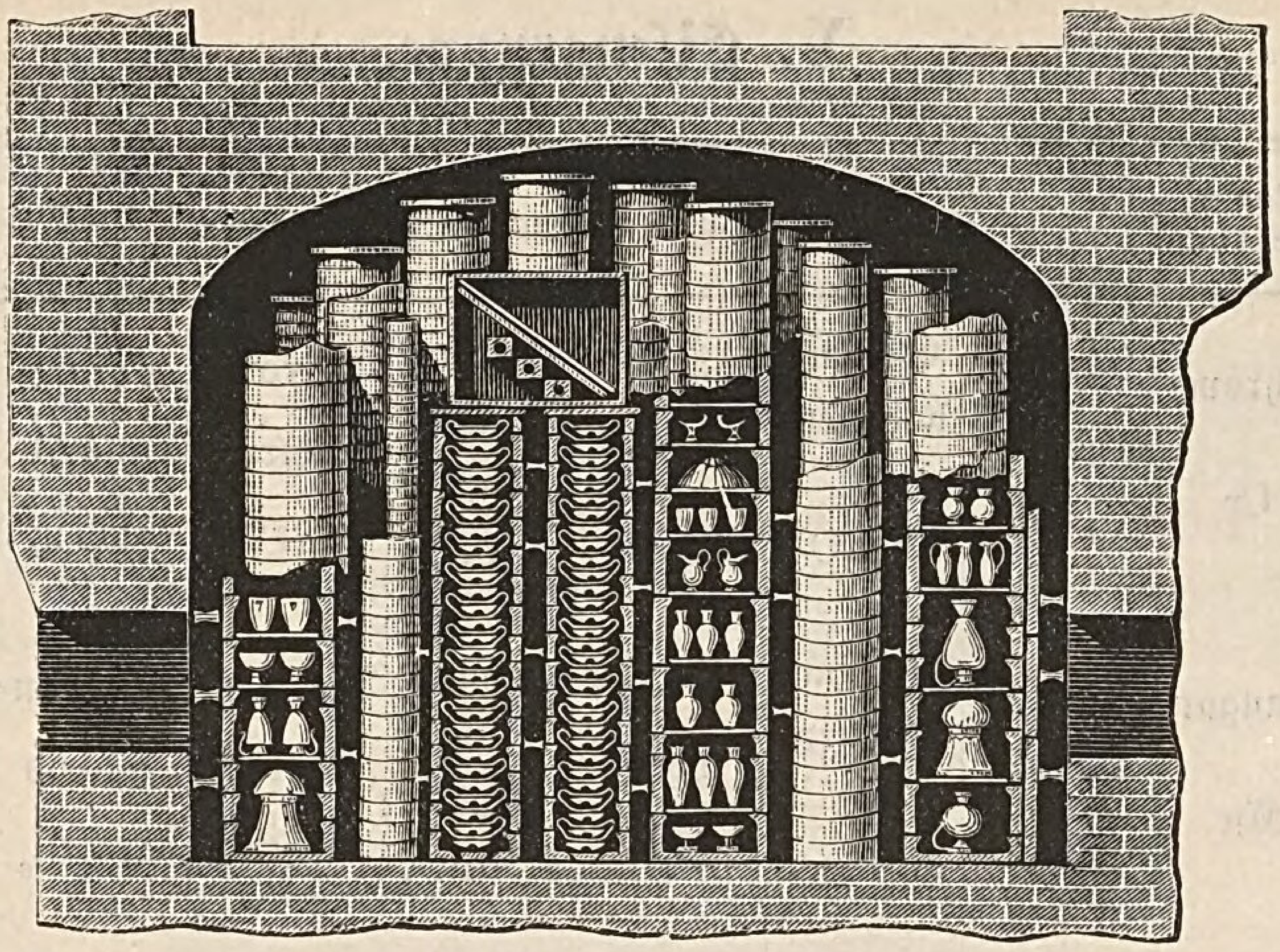


Fig. 26.

stark gebrannt; das Flußmittel und die Glasur schmelzen; letztere verleiht den Geschirren eine glatte, glänzende Oberfläche.

Das meist hellgraue Steinzeug (gleichfalls dicht, hart, klingend) wird aus den besseren Sorten des gewöhnlichen Thons verfertigt. Seine Glasur (erzeugt durch Kochsalz) besteht aus einem kieselsauren Doppelsalz von Aluminium und Natrium.

Die gewöhnlichen Töpferwaren bestehen aus einer porösen, weichen, rötlich gefärbten Masse. Sie werden aus weniger feinem Thon hergestellt. Ihre Glasur ist undurchsichtig und enthält meist kieselsaures Bleioxyd. Sie muß leicht schmelzbar sein, weil die Töpferwaren wegen der Schmelzbarkeit des gewöhnlichen Thons nicht bei zu hoher Temperatur gebrannt werden können.

Die meist unglasierten porösen Ziegelsteine, Dachziegel und Drainröhren werden aus Lehm verfertigt, dessen gelbe Färbung beim Brennen in Rot übergeht, indem sich Eisenhydroxyd unter Wasserverlust in Eisenoxyd verwandelt. Steigt die Hitze im Ziegelofen zu hoch, so fangen die Steine an zu schmelzen oder verglasen doch oberflächlich (Klinker).

Reaktionen. Zur Erkennung der Borsäure dient hauptsächlich die Eigenschaft ihrer alkoholischen Lösung, mit grüner Flamme zu brennen. Will man eine Verbindung auf Borsäure prüfen, so zerreibt man dieselbe mit konzentrierter Schwefelsäure, welche die Borsäure frei macht, übergießt die Mischung mit Alkohol und zündet an. Die löslichen Aluminiumsalze geben mit Kali oder Natron einen im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslichen (bei Zusatz von Salmiak aber wieder erscheinenden) Niederschlag von Aluminiumhydroxyd; derselbe Niederschlag entsteht bei Zusatz von kohlensaurem Natron unter Entwicklung von Kohlensäure. Wird Thonerde mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und dann vor dem Lötrohr geglüht, so zeigt dieselbe nach dem Erkalten eine schön blaue Farbe.

X. Eisengruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.						
52,5	Chrom Cr	Chromoxydul(?) CrO	Chromhydroxydul CrH_2O_2	Chromoxyd Cr_2O_3	chromsaures Kali K_2CrO_4	Chromchlorür $CrCl_2$	Chromchlorid Cr_2Cl_6	schwefelsaures Chromoxydul(?) $CrSO_4$
55	Mangan Mn	Manganoxydul MnO	Manganhydroxydul MnH_2O_2	Manganoxyd Mn_2O_3	mangansaures Kali K_2MnO_4	Manganchlorür $MnCl_2$	Manganchlorid Mn_2Cl_6	schwefelsaures Manganoxydul $MnSO_4$
56	Eisen Fe	Eisenoxydul FeO	Eisenhydroxydul FeH_2O_2	Eisenoxyd Fe_2O_3	eisensaures Kali K_2FeO_4	Eisenchlorür $FeCl_2$	Eisenchlorid Fe_2Cl_6	schwefelsaures Eisenoxydul $FeSO_4$
58,5	Nickel Ni	Nickeloxydul NiO	Nickelhydroxydul NiH_2O_2	Nickeloxyd Ni_2O_3	—	Nickelchlorür $NiCl_2$	Nickelchlorid Ni_2Cl_6	schwefelsaures Nickeloxydul $NiSO_4$
58,5	Kobalt Co	Kobaltoxydul CoO	Kobalthydroxydul CoH_2O_2	Kobaltoxyd Co_2O_3	—	Kobaltchlorür $CoCl_2$	Kobaltchlorid Co_2Cl_6	schwefelsaures Kobaltoxydul $CoSO_4$

Die zur Eisengruppe gehörigen metallischen Elemente, welche hauptsächlich in Sauerstoff-, auch in Schwefelverbindungen und Salzen in der Natur vorkommen, sind an trockener Luft unveränderlich und zersetzen das Wasser merklich erst bei schwacher Glühhitze. Sie zeichnen sich hauptsächlich dadurch aus, daß sie zwei in Wasser unlösliche, basische Oxyde bilden, von welchen das eine (stärker basische) nach der allgemeinen Formel MO (M = 1 Atom Metall), das andere nach der Formel M_2O_3 zusammengesetzt ist. Daraus folgt, daß die Elemente sowohl zwei- als dreiwertig erscheinen können [1]. Den beiden Oxyden entsprechend hat man zwei

[1] Will man denselben in ihren sämtlichen Verbindungen die gleiche Wertigkeit beilegen, so kann man sie als vierwertig betrachten und annehmen, daß auch im Oxydul und den entsprechenden Verbindungen stets zwei Atome des betreffenden Metalles enthalten seien. Dieselben bilden, indem sie durch zwei Wertigkeiten unter sich verbunden sind, ein vierwertiges Doppelatom (z. B. $\overset{IV}{Fe_2}$). Die

Reihen von Salzen (Oxydul- und Oxydsalze) zu unterscheiden. Chrom, Mangan und Eisen gehen mit mehr Sauerstoff, als das Oxyd M_2O_3 enthält, Verbindungen ein, welche sich wie Säuren verhalten und Salze bilden. Das chromsaure und das mangansaure Kali sind isomorph mit schwefelsaurem Kali, dessen Formel K_2SO_4 auch eine solche Übereinstimmung erwarten läßt. Andererseits krystallisieren kohlensaures Eisenoxydul $FeCO_3$ und kohlensaures Manganoxydul $MnCO_3$ in denselben Formen wie kohlensaurer Kalk (als Kalkspat), kohlensaure Magnesia und kohlensaures Zinkoxyd. Die Oxyde und die Oxydverbindungen von Chrom, Mangan und Eisen sind mit der Thonerde und den Thonerdeverbindungen, entsprechend der ähnlichen Zusammensetzung, durch Isomorphismus verbunden. So bieten denn die Elemente dieser Gruppe durch ihre mannigfaltigen Beziehungen zu den Elementen anderer Gruppen ein besonderes Interesse dar. — Wir beginnen mit dem weitaus wichtigsten, dem

Eisen.

(Fe = 56.)

Ferrum. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Eisen findet sich selten gediegen, hauptsächlich als Meteoreisen (kosmisches, d. h. dem Weltraum entstammendes Eisen). Sehr verbreitet und in großer Menge tritt es jedoch in Verbindungen auf; zahlreiche Mineralien bestehen aus solchen. Einige der wichtigsten sind: Magneteisenstein (Eisenoxydoxydul), Eisenglanz und Roteisenstein (Eisenoxyd), Brauneisenstein (Eisenhydroxyd), Spateisenstein (kohlensaures Eisenoxydul), Schwefelkies (Zweifach-Schwefeleisen). Überdies enthalten die meisten Mineralien wenigstens geringe Mengen von Eisenverbindungen, auch ist der Boden stets eisenhaltig. Manche Mineralquellen sind reich an Eisen, welches darin in Form von kohlensaurem Salz vorkommt (Eisensäuerlinge, Stahlquellen). Auch in den Organismen ist das Eisen ein nie fehlender Bestandteil; namentlich findet es sich reichlich im roten Blutfarbstoff des tierischen und im Blattgrün des Pflanzenkörpers.

Darstellung und Eigenschaften. Man unterscheidet chemisch reines und kohlenstoffhaltiges Eisen.

Das chemisch reine Eisen wird durch Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff als ein schwarzes Pulver erhalten, welches sich schon an der Luft von selbst entzündet. Wird die Reduktion bei stärkerer Hitze vorgenommen, so ist das Eisenpulver grau, dichter und nicht selbstentzündlich. Spec. Gew. = 7,84. Das reine Eisen ist weich und dehnbar,

Oxyde und die Oxydverbindungen enthalten ein sechswertiges Doppelatom (z. B. $\overset{VI}{Fe_2}$), dessen beide Atome durch je eine Wertigkeit vereinigt sind.

außerordentlich strengflüssig. Wird vom Magneten angezogen und nimmt leicht Magnetismus an, verliert ihn aber auch schnell wieder. Hält sich an trockener Luft unverändert, oxydiert sich (rostet) jedoch an feuchter Luft unter Bildung von Eisenhydroxyd. Wird Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so bildet sich Eisenoxydoxydul Fe_3O_4, und Wasserstoff wird frei. In den meisten verdünnten Säuren löst sich Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff. Chemisch reines Eisen findet keine praktische Anwendung.

Kohlenstoffhaltiges Eisen wird stets erhalten, wenn die Oxyde des Eisens mit Hilfe von Kohle reduziert werden. Seine Eigenschaften weichen von denen des reinen Eisens merklich ab. Man unterscheidet: a) Roheisen, b) Schmiedeeisen, c) Stahl.

a) Roheisen.

Die wichtigsten Eisenerze sind: Magneteisenstein Fe_3O_4, Roteisenstein Fe_2O_3, Brauneisenstein (Eisenhydroxyd von etwas wechselnder Zusammensetzung — bildet gemengt mit Thon den Thoneisenstein, mit Sand, phosphorsauren Salzen und organischen Substanzen den Raseneisenstein oder das Sumpferz), Spateisenstein $FeCO_3$ (bildet mit Thon den aus konzentrisch schaligen Kugeln bestehenden thonigen Sphärosiderit). Die Erze sind stets mehr oder weniger von anderen Stoffen, wie Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Manganoxyden, Schwefel u. s. w., begleitet. Manche Erze werden zuerst geröstet, um Kohlensäure und Wasser zu entfernen. Beim Ausschmelzen versetzt man die Eisenerze, bezw. die aus reicheren und ärmeren Erzen hergestellte gleichmäßige Mischung, mit einem sogenannten Zuschlage, welcher meist aus Kalkstein besteht und den Zweck hat, mit gewissen in den Erzen enthaltenen Beimengungen eine leicht flüssige Schlacke zu bilden.

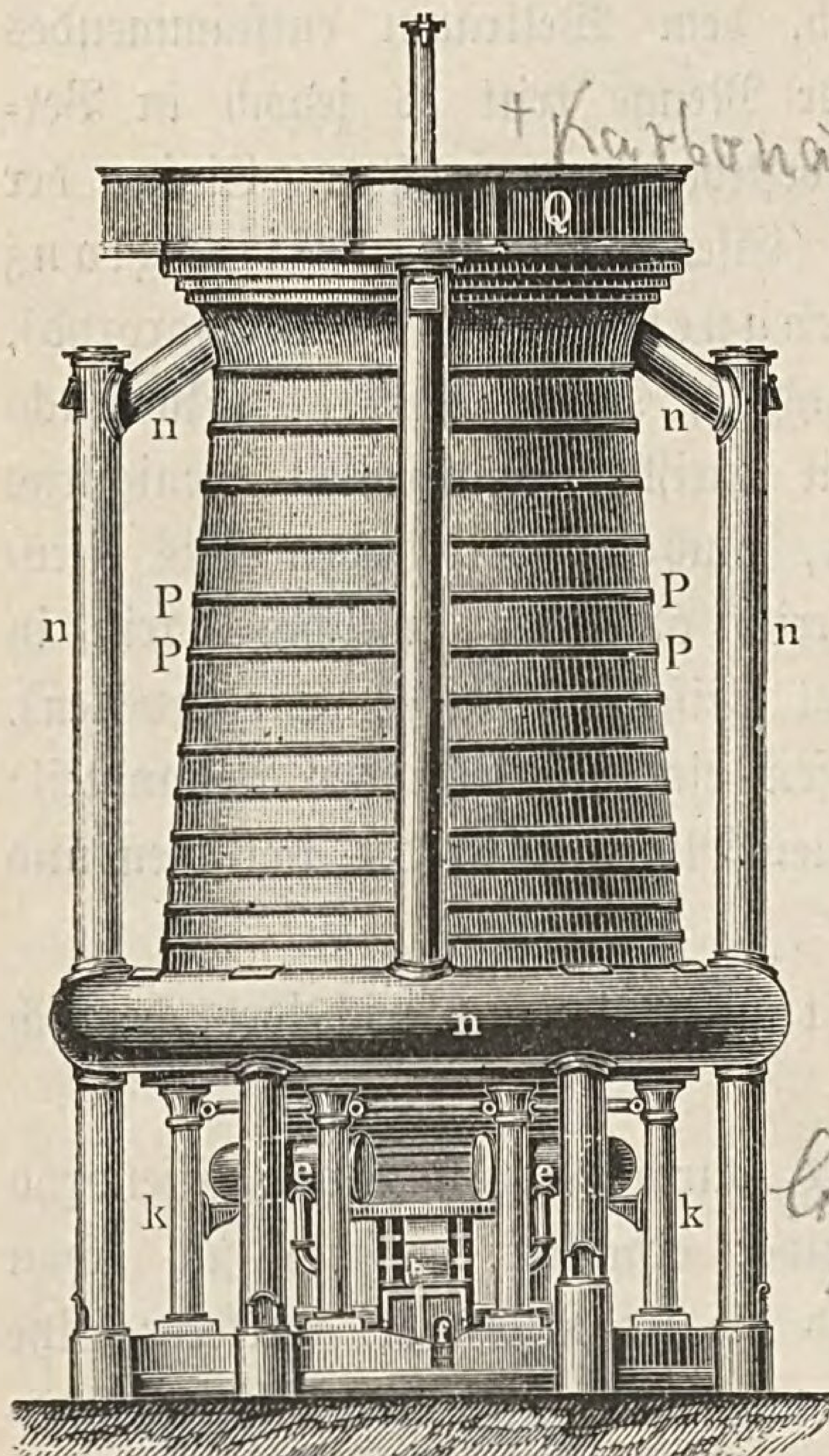


Fig. 27.

Die Gewinnung des Roheisens geschieht in Hochöfen (Fig. 27 u. 28). Das Innere des Hochofens (Fig. 28) besteht (von unten nach oben) aus einem kurzen Hohlcylinder, dem Gestell A, einem abgestumpften Hohlkegel, der Rast von B bis C, und einem größern Kegel, dem Schacht von C bis D. Die obere Mündung des Schachtes g heißt Gicht, der untere Teil des Gestells H Eisenkasten. Die Wände und der Boden sind aus feuerfesten Steinen hergestellt. Der Schacht ist von einem Blechmantel umgeben. Schacht, Rast und Gestell sind

durch schmiedeeiserne Ringe PP gebunden (Fig. 27). In einer Höhe von 1 m über dem Boden befinden sich mehrere Öffnungen a, welche zur Aufnahme der Gebläsemündungen (Düsen, d) dienen. Durch das Gebläse wird gepreßte und erwärmte Luft in den Ofen geführt. Im untersten Teile des Eisenkastens befindet sich eine Öffnung f, das Stichloch, aus dem das flüssige Roheisen abgelassen werden kann; während des Betriebes ist es mit thonhaltigem Sande verstopft. Die aus dem Ofen entweichenden brennbaren Gase werden mit Hilfe von Vorrichtungen m und n aufgefangen und weiter verwendet.

Der im Gang befindliche Hochofen ist mit abwechselnden Lagen von Coaks (gewöhnliche Steinkohle ist meist nicht zu verwenden), Kalkstein und Eisenerzmischung gefüllt. Die Kohle verbrennt zu Kohlensäure; diese aber verwandelt sich, indem sie beim Aufsteigen mit glühendem Coaks in Berührung kommt, in Kohlenoxyd, welches das Eisenoxyd reduziert ($Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$). Das reduzierte Eisen nimmt eine gewisse Menge Kohlenstoff auf und wird dadurch leichter schmelzbar. Außer Kohlenstoff gehen aber in das Roheisen auch noch Phosphor, Mangan, Silicium, Schwefel und andere Stoffe über. Der Kalk des Kalksteins verbindet sich mit Kieselsäure und Thonerde zu der leicht schmelzbaren Schlacke, welche die Vereinigung und Ausscheidung des flüssigen Roheisens begünstigt und dasselbe, indem sie darauf schwimmt, vor erneuter Oxydation durch die Gebläseluft schützt. Da die Schlacke sich rasch vermehrt, so muß sie beständig abgelassen werden. Von Zeit zu Zeit stößt man das Stichloch ein und läßt das geschmolzene Roheisen in regelmäßig geformte Sandrinnen laufen, wo es zu den sogen. Barren oder Gänzen erstarrt.

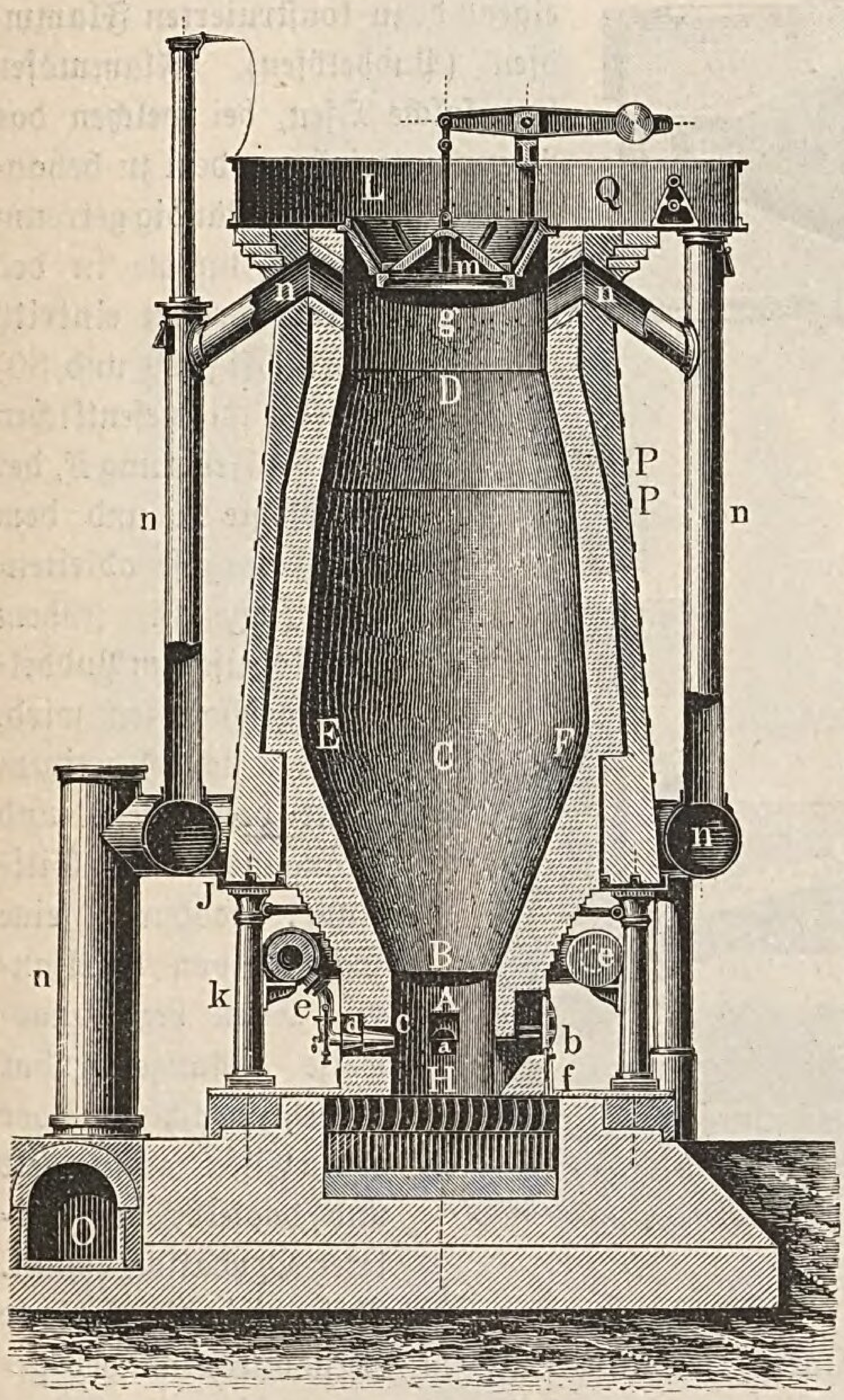


Fig. 28.

Das Roheisen enthält ~~circa~~ 5 % Kohlenstoff, außerdem Silicium, ~~Schwefel~~, Phosphor, Mangan und ~~Aluminium~~. Man unterscheidet weißes Roheisen, welches den Kohlenstoff chemisch gebunden enthält, graues Roheisen, worin der Kohlenstoff in Form von Graphit mechanisch beigemengt enthalten ist, und halbiertes, welches in der Mitte zwischen beiden steht. Die beste Sorte des weißen Roheisens bezeichnet man als Spiegeleisen;

dasselbe ist stark glänzend und besitzt ein blättriges Gefüge. Das Roheisen, namentlich das weiße, ist hart und spröde. Das graue Roheisen, welches bei etwa 1200° schmilzt, dient zur Herstellung von Gußwaren, das weiße zur Gewinnung von Stab- oder Schmiedeeisen und Stahl.

b) Schmiedeeisen.

Das Schmiedeeisen wird aus dem Roheisen gewonnen, indem man demselben einen großen Teil seines Kohlenstoffs durch Oxydation entzieht. Dies geschieht mit Hilfe des Puddlingsprozesses in eigens dazu konstruierten Flammöfen (Puddelöfen). Flammöfen sind solche Öfen, bei welchen das Brennmaterial von dem zu behandelnden Metall vollständig getrennt ist und nur die Flamme in den eigentlichen Arbeitsraum eintritt. Der Puddelofen (Fig. 29 und 30) besteht im wesentlichen aus der Feuerung F, der Herdsohle A und dem die Feuergase ableitenden Zuge B. Indem das Roheisen im Puddelofen geschmolzen wird, oxydiert sich neben einem Teile des Eisens und Mangans das Silicium, wodurch eine Schlacke von kieselsaurem Eisen beziehungsweise Manganoxydul entsteht, welche sich über dem Eisen ansammelt und dasselbe vor weiterer Oxydation schützt. Nun wird die Schlacke mit Hilfe einer eisernen Krücke (Haken) mit dem flüssigen Eisen durcheinander gerührt (gepuddelt), wobei die Oxydule ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff des Eisens abgeben, der als Kohlenoxydgas in blauen Flämmchen entweicht (der im Roheisen enthaltene Phosphor geht zum großen Teile als Phosphorsäure in die Schlacke). Je mehr die Entkohlung fortschreitet, desto dickflüssiger und zäher wird die Eisenmasse; dieselbe wird mit der Krücke zu mehreren Ballen vereinigt, während man die Schlacke von Zeit zu Zeit abläßt. Die aus dem Ofen gebrachten Ballen (Luppen) werden unter dem Dampfhammer zu quadratischen Kolben ausgeschmiedet, wobei ein großer Teil der aus dem Ofen mitgenommenen Schlacke ausgepreßt wird, und alsdann unter dem Walzwerk zu Stäben ausgewalzt.

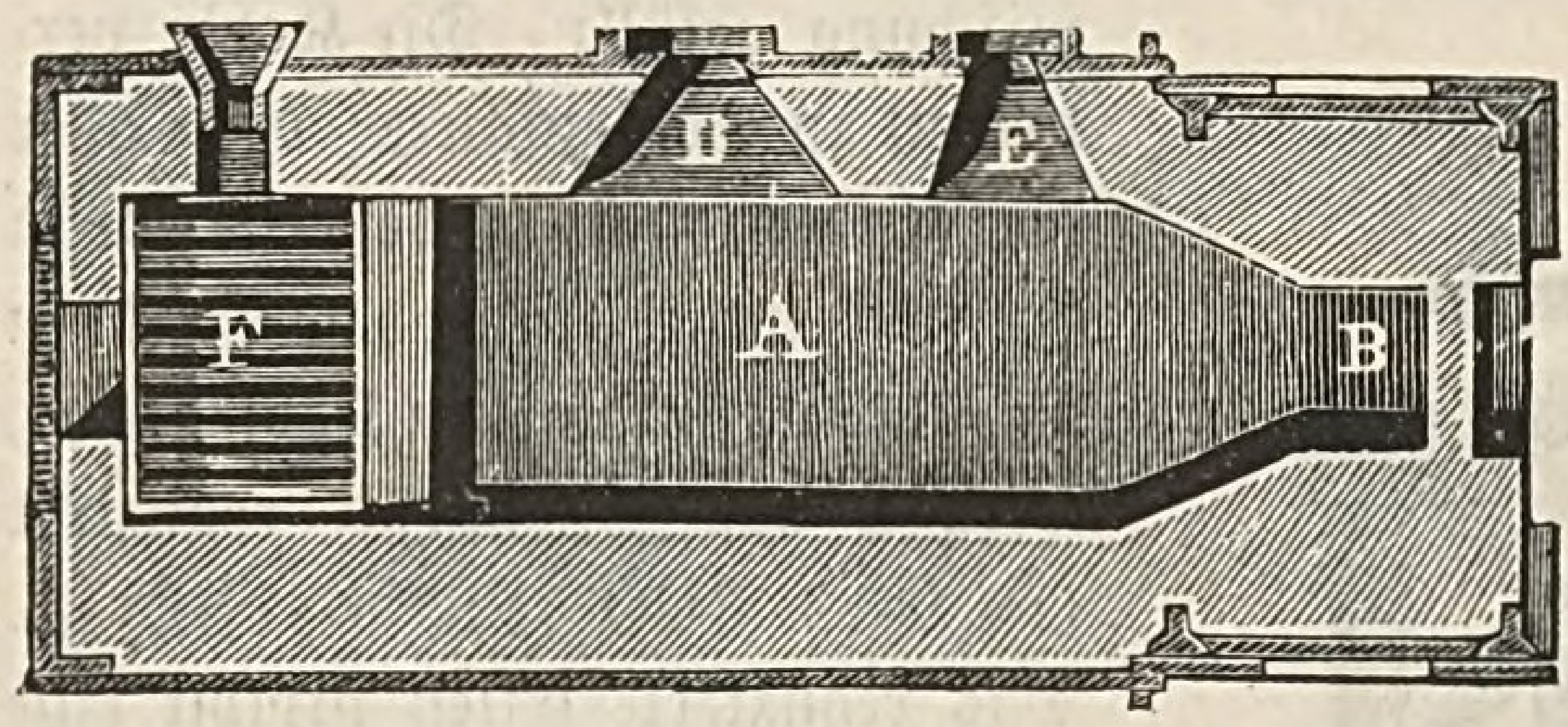


Fig. 29.

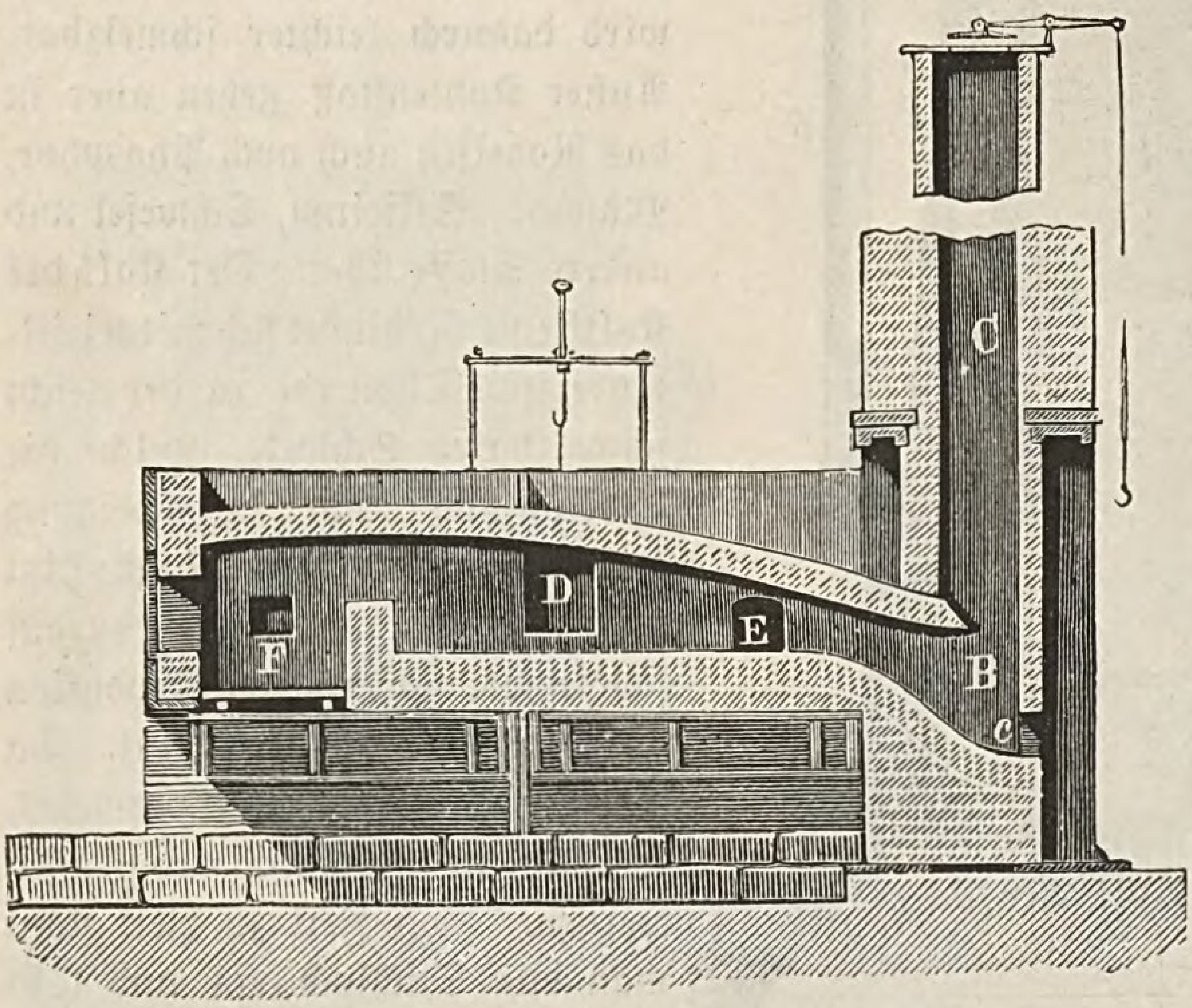


Fig. 30.

Das Schmiedeeisen enthält nur 0,1 bis 0,5 % Kohlenstoff; es ist hellgrau, hämmerbar, dehnbar und schweißbar. Nach dem Schmieden, Ausziehen oder Walzen besitzt es ein sehniges Gefüge, welches jedoch durch äußere Einwirkung (Stöße, Rütteln, Hämmern u. s. w.) in ein grobkörniges und weniger festes übergehen kann (Reißen von Drahtseilen, Zerbrechen von Eisenbahnwagenachsen u. s. w.). Kleine Mengen von Phosphor machen das Schmiedeeisen kaltbrüchig, Schwefel macht es rotbrüchig (es zerbröckelt, wenn es rotglühend gehämmert wird). Das Schmiedeeisen schmilzt erst bei 1500° bis 1600°. Es dient außer zur Verfertigung von Schmiedearbeiten zur Herstellung von Blech und Draht.

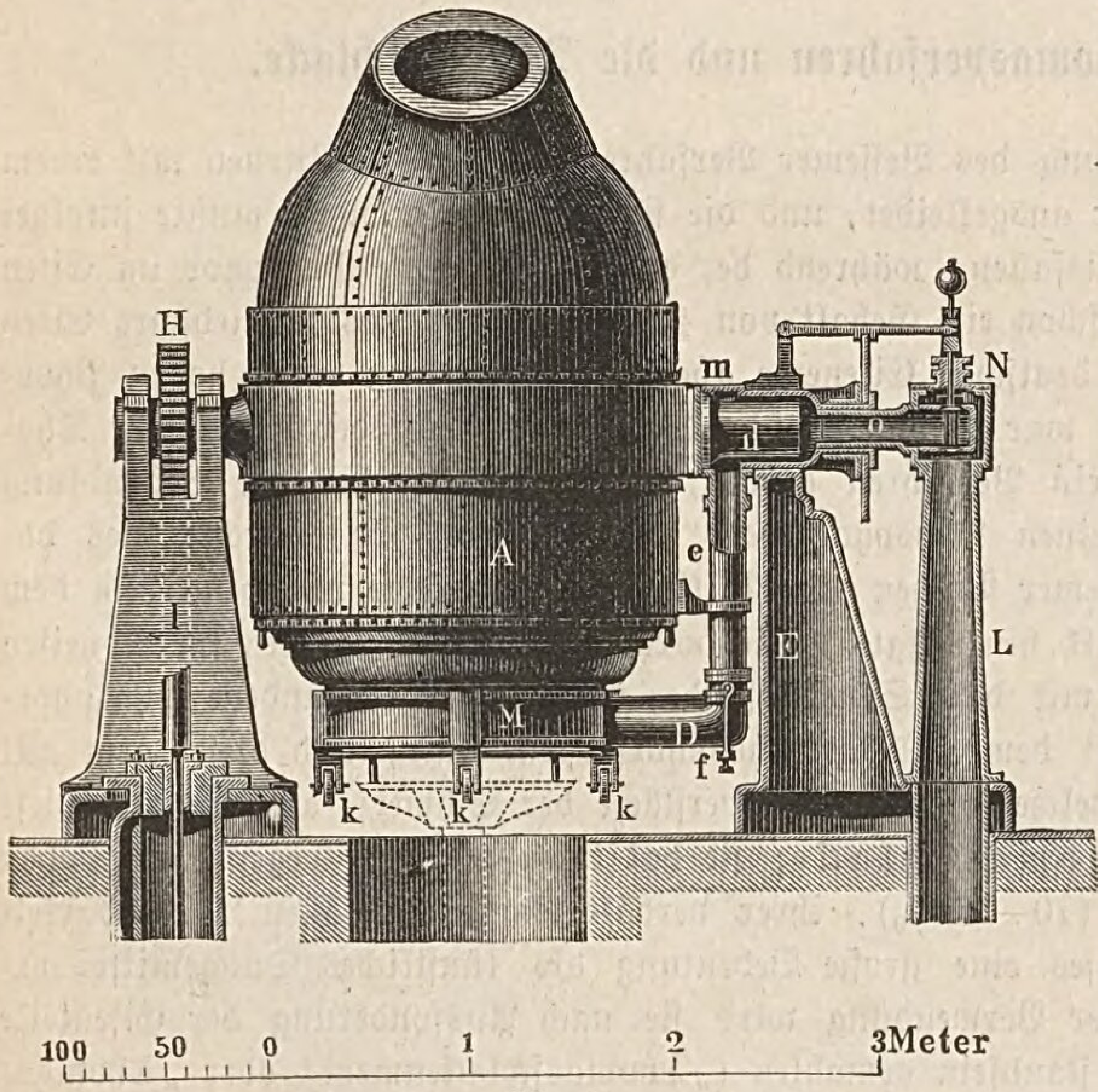
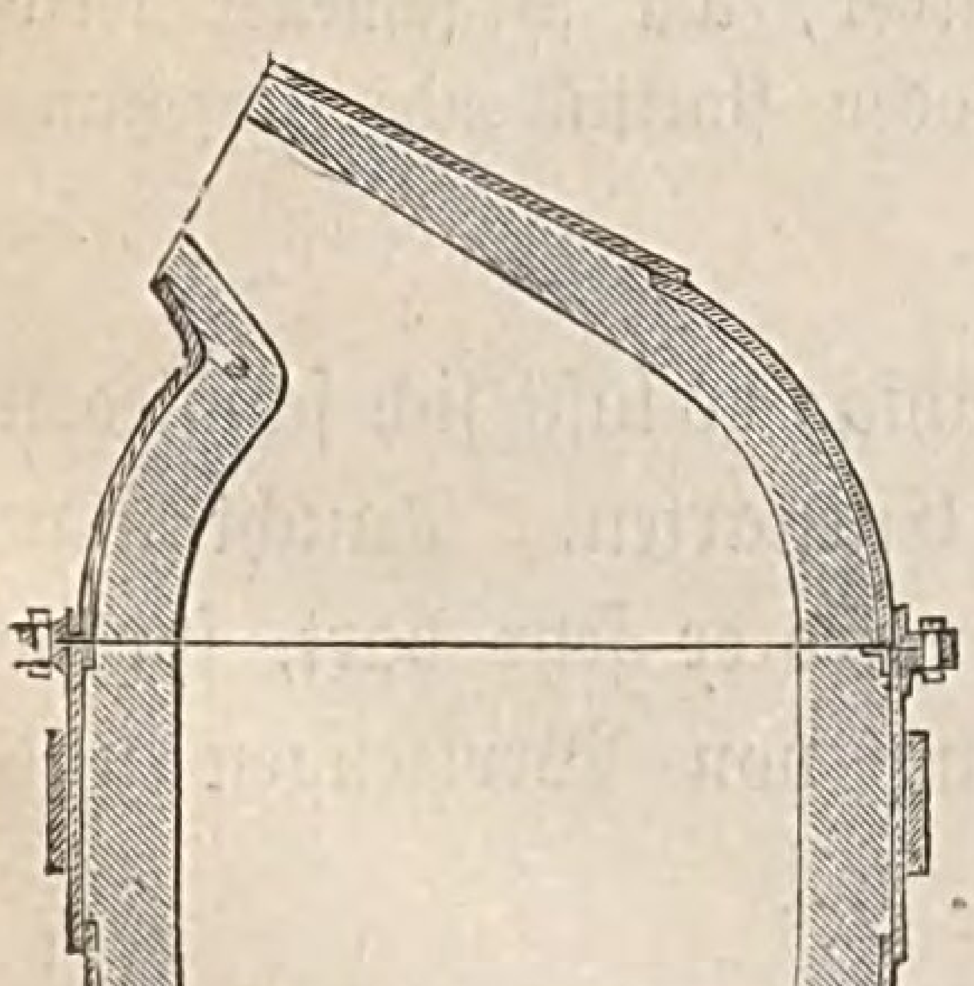


Fig. 31.

c) Stahl.

Der Stahl steht in Bezug auf seinen Kohlenstoffgehalt, welcher 1—1½ % beträgt, zwischen dem Roh- und Schmiedeeisen. Man gewinnt ihn daher entweder durch Entkohlung von Roheisen (Rohstahl) oder durch Zuführung von Kohlenstoff zu Schmiedeeisen (Cementstahl) oder endlich durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen. Der Rohstahl kann durch teilweise Entkohlung des Roheisens im Puddelofen (Puddelstahl) oder durch Einpressen von Luft in geschmolzenes Roheisen gewonnen werden. Das letztere Verfahren wurde von Bessemer eingeführt; den nach demselben erhaltenen Stahl nennt man Bessemerstahl. Der Bessemer-Prozeß wird in einem an Zapfen aufgehängten Gefäße von birnförmiger Gestalt (Fig. 31 und 32) ausgeführt, welches aus Eisenblech besteht und mit feuerfestem, bei dem ältern Verfahren kieselsäurereichen Futter versehen ist. In dem Boden befindet sich eine Reihe von Öffnungen, durch welche atmosphärische Luft mittels eines Gebläses in das in der Birne stehende flüssige Roheisen eingetrieben wird.


Fig. 32.

Infolgedessen oxydieren sich Silicium, Mangan und ein Teil des Eisens. Die Kieselsäure bildet mit Mangan- und Eisenoxydul eine Schlacke; höher oxydiertes Eisen (Eisenoxydoxydul) giebt an den Kohlenstoff des Roheisens Sauerstoff ab, wodurch derselbe rasch verbrennt. Wenn nötig, läßt man noch etwas geschmolzenes Spiegeleisen einfließen, so daß das Produkt den richtigen Kohlenstoffgehalt erhält. Der Bessemerstahl zeichnet sich vor dem Puddelstahl durch gleichartigere Beschaffenheit aus. Cementstahl wird durch Glühen von Schmiedeeisen in Kohlenpulver erhalten. Zur Herstellung des Gußstahls wird Puddel-, Bessemer- oder Cementstahl in Tiegeln umgeschmolzen.

Das Thomasverfahren und die Thomasschlacke.

Bei der Einführung des Bessemer Verfahrens waren die Birnen mit einem kieselsäurereichen Futter ausgekleidet, und die sich bildende Schlacke mußte infolgedessen kieselsäurereich ausfallen, während der etwa vorhandene Phosphor im Eisen zurückblieb. Da nun schon ein Gehalt von $\frac{1}{4}$ % Phosphor das schmiedbare Eisen kaltbrüchig macht, die deutschen Eisenerze aber im allgemeinen einen hohen Phosphorgehalt besitzen, so war es von größter Bedeutung, daß der Engländer Thomas im Jahre 1878 ein Verfahren erfand, dem Roheisen bei der Behandlung im Bessemer Prozeß seinen Phosphorgehalt zu entziehen. Er erreichte dies dadurch, daß er die Bessemer Birnen mit Kalksteinen auskleidete und außerdem dem geschmolzenen Eisen Kalk hinzufügte. Die durch die Verbindung des im Roheisen enthaltenen Phosphors mit dem Sauerstoff der Gebläseluft entstandene Phosphorsäure vereinigt sich mit dem Kalk zu phosphorsaurem Kalk, und dieser geht mit in die Schlacke über, welche sich an der Oberfläche der Schmelze ansammelt. Diese Schlacke nennt man Thomasschlacke; sie hat in letzter Zeit wegen ihres hohen Phosphorsäuregehaltes (10—25 %), ihrer verhältnismäßig leichten Zersetzbarkeit und des billigen Preises eine große Bedeutung als künstliches Düngemittel erlangt. Zum Zwecke der Verwendung wird sie nach Aussonderung der Eisenteile zerkleinert, gesiebt und staubfein gemahlen („Thomasschlackenmehl" oder „Thomasphosphatmehl"). Die Wirkung der Thomasschlacke hängt in hohem Maße von dem Feinheitsgrade derselben ab; je zarter das Pulver, um so schneller wird die darin enthaltene Phosphorsäure durch die im Boden stattfindende Zersetzung desselben löslich gemacht.

Der Stahl ist grauweiß, feinkörnig, politurfähig; er läßt sich schmieden und schweißen und ist fester als die anderen Eisenarten. Taucht man glühenden Stahl in kaltes Wasser (ablöschen), so wird er sehr hart, spröde und elastisch. Der Stahl dient zur Herstellung von Werkzeugen und Instrumenten, Achsen, Radreifen, Kanonen u. s. w.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Eisens besprechen wir kurz: Eisenoxydul und Eisenoxyd nebst den Hydroxyden, Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen, schwefelsaures und kohlensaures Eisenoxydul, Eisenchlorür und Eisenchlorid.

Eisenoxydul FeO und Eisenhydroxydul FeH_2O_2.

Ersteres entsteht beim Glühen von Eisenoxyd in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Schwarzes unmagnetisches Pulver. Das Hydroxydul erhält man als weißen Niederschlag, wenn man eine Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt, z. B.:

$$FeSO_4 + 2\,KHO = K_2SO_4 + FeH_2O_2.$$

An der Luft nimmt der Niederschlag rasch Sauerstoff auf und färbt sich grün, zuletzt gelbbraun (Eisenhydroxyd).

Eisenoxyd Fe_2O_3 und Eisenhydroxyd $Fe_2H_6O_6$ (Eisenrost).

Aus Eisenoxyd besteht der im hexagonalen System (isomorph mit Korund) krystallisierende Eisenglanz, sowie der Roteisenstein. Künstlich erhält man das Oxyd durch Glühen von Eisen an der Luft oder durch starkes Erhitzen von Eisenvitriol (siehe Nordhäuser Vitriolöl). Braunrotes Pulver, in Säuren schwer löslich. Dient als Farbe. Aus löslichen Eisenoxydsalzen oder aus Eisenchlorid fällen Alkalien braunes Hydroxyd:

$$Fe_2Cl_6 + 6\,KHO = Fe_2H_6O_6 + 6\,KCl.$$

Ein anderes Hydroxyd des Eisens von der Formel $Fe_4H_6O_9$ findet sich als Brauneisenstein. Im Boden kommt Eisenhydroxyd weit verbreitet vor. Seine Gegenwart ist wichtig, weil es oxydierend wirkt und die Fähigkeit hat, Ammoniak und Phosphorsäure zu absorbieren. Auch liefert es den Pflanzen den nötigen Bedarf an Eisen.

Magneteisenstein besteht aus Eisenoxyd verbunden mit Eisenoxydul $Fe_2O_3 \cdot FeO = Fe_3O_4$. Bildet schwarze Oktaeder oder derbe Massen. Dieselbe Verbindung entsteht beim Verbrennen von Eisen in Sauerstoff.

Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen, FeS und FeS_2.

Ersteres entsteht, wenn man Schwefel und Eisenfeile im richtigen Verhältnis mischt und im Tiegel glüht. Bronzefarbene Masse, welche zur Darstellung von Schwefelwasserstoff dient. Als schwarzen Niederschlag erhält man diese Verbindung, wenn man ein Eisensalz durch Schwefelammonium fällt. Zweifach-Schwefeleisen kommt häufig vor als messinggelber, metallglänzender Schwefelkies (regulär, meist im Würfel) und als grünlichgelber Markasit (rhombisch). Dient zur Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure. Beim Verwitterungsprozesse spielt Zweifach-Schwefeleisen manchmal eine wichtige Rolle (siehe Thon).

Schwefelsaures Eisenoxydul $FeSO_4$ (Eisenvitriol)

wird erhalten durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, im großen durch Auslaugen von verwittertem Schwefelkies. Bildet beim Eindampfen der Lösung mit 7 Molekülen Krystallwasser grüne Krystalle des monoklinen Systems. Findet Anwendung zur Darstellung von schwarzer Tinte, in der Färberei und Zeugdruckerei, sowie als Desinfektionsmittel (bindet Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak). Eisenvitriol ist, wie alle leicht löslichen Eisenoxydulsalze, für die Pflanzen ein heftiges Gift.

Kohlensaures Eisenoxydul $FeCO_3$

findet sich als Spateisenstein (isomorph mit Kalkspat, Magnesit und Zinkspat) und im thonigen Sphärosiderit. Löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, daher ein Bestandteil mancher Mineralquellen. Fällt als weißer Niederschlag (der sich jedoch an der Luft rasch unter Abgabe von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff in Eisenhydroxyd verwandelt) bei Zusatz von kohlensaurem Kali zu Eisenvitriollösung.

Eisenchlorür $FeCl_2$ und Eisenchlorid Fe_2Cl_6.

Ersteres entsteht beim Auflösen von Eisen in Salzsäure, letzteres beim Erhitzen des Metalles im Chlorstrome oder beim Auflösen desselben in Königswasser. Eisenchlorür löst sich in Wasser mit hellgrüner, Eisenchlorid mit rotbrauner Farbe. Eisenchloridlösung findet Anwendung in der Medizin.

Bedeutung des Eisens für die Pflanzen und Tiere.

Das Eisen, wenngleich nur in geringer Menge in den Pflanzen vorkommend, ist doch ein unentbehrlicher Nährstoff derselben. Insbesondere ist es notwendig zur normalen Ausbildung des Chlorophylls, welches stets eisenhaltig ist. Fehlt den Pflanzen das Eisen, so werden die Blätter gelb und sind nicht mehr im stande, die Ernährung der Pflanzen zu vermitteln. Dieser krankhafte Zustand kann durch Begießen mit verdünnten Eisenlösungen (Oxydsalze) gehoben werden. Da der Boden jedoch stets mehr als hinreichende Mengen von Eisenverbindungen enthält, so ist es nicht notwendig, demselben solche noch besonders zuzuführen.

Auch für den tierischen und menschlichen Organismus ist Eisen erforderlich. Bei den höheren Tieren findet man das Eisen insbesondere im Blut. Die rote Farbe der Blutkörperchen rührt von einer eisenhaltigen Verbindung, dem Hämoglobin, her, welches bei der Atmung eine überaus wichtige Rolle spielt. Die als Bleichsucht bezeichnete Krankheit beruht auf einer mangelhaften Entwicklung des Blutfarbstoffes; sie kann durch eisenhaltige Arzneimittel beseitigt werden. Gewöhnlich gelangt das Eisen durch die Nahrung in den Körper.

Nickel.

(Ni = 58,5.)

Von Cronstedt und Bergmann 1731 als eigentümliches Metall erkannt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Nickel findet sich gediegen nur im Meteoreisen, in Verbindung hauptsächlich mit Arsen als Kupfernickel NiAs. Das Metall wird auf ziemlich umständliche Weise aus seinen Erzen abgeschieden. Es ist fast silberweiß, stark glänzend, magnetisch, läßt sich zu dünnem Blech auswalzen und zu Draht ausziehen. Spec. Gew. = 8,8. Hält sich an feuchter Luft lange unverändert. Wird von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Das Nickel findet in Form von Legierungen vielfache Anwendung. So besteht das Neusilber aus 1 Teil Nickel, 1 Teil Zink und 2 Teilen Kupfer. Die sogenannten Christofle-Waren bestehen aus einer ähnlichen Mischung, jedoch sind sie mit einem dünnen Überzuge von Silber versehen. Unsere Nickelmünzen enthalten 25 % Nickel und 75 % Kupfer. Oft überzieht man Gegenstände aus Eisen oder Messing mit einer dünnen Schicht von Nickel, um ihnen ein besseres Aussehen zu geben und sie vor Rost zu schützen.

Verbindungen. Denselben kommt keine praktische Bedeutung zu. Am wichtigsten sind wohl schwefelsaures Nickeloxydul $NiSO_4 + 7 H_2O$, welches schön grüne (mit Eisenvitriol isomorphe) Krystalle bildet, und Nickelchlorür $NiCl_2$, welches man durch Eindampfen einer Lösung von Nickel in Salzsäure in grünen, wasserhaltigen Krystallen erhält, die durch Erwärmen gelb werden.

Kobalt.

(Co = 58,5.)

Von Brandt 1733 zuerst, jedoch im unreinen Zustande, von Wöhler und Liebig rein dargestellt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Kobalt kommt in geringer Menge gediegen im Meteoreisen, an Arsen oder Arsen und Schwefel gebunden in den Mineralien Speiskobalt $CoAs_2$ und Glanzkobalt CoAsS vor. Aus letzteren wird das Metall ähnlich wie Nickel dargestellt. Es hat eine rötlich-stahlgraue Farbe, ist sehr dehnbar, magnetisch und schwer schmelzbar. Spec. Gew. = 8,9. Es findet keine praktische Anwendung.

Verbindungen. Durch Auflösen von Kobalt in verdünnter Schwefelsäure erhält man schwefelsaures Kobaltoxydul (Kobaltvitriol) $CoSO_4 + 7 H_2O$, welches rote, monokline Krystalle bildet.

Salpetersaures Kobaltoxydul $Co(NO_3)_2$ entsteht beim Lösen von Kobalt in verdünnter Salpetersäure; befeuchtet man Thonerde mit der roten Lösung und erhitzt sie, so erhält man eine schön blaue Masse (Thénards Blau). Wird Kobalt in Chlorgas erhitzt, so verwandelt es sich in wasserfreies Kobaltchlorür $CoCl_2$, welches eine blaue, sublimierbare Masse darstellt, die mit 6 Molekülen Wasser rosenrote Krystalle liefert. Wird diesem Salze durch Erwärmen das Wasser entzogen, so wird es blau; beim Erkalten verschwindet infolge von Wasseraufnahme die blaue Farbe wieder (sympathetische Tinte). Kieselsaures Kobaltoxydul bildet in Verbindung mit kieselsaurem Kali die schön blaue, Smalte genannte Farbe. Dieselbe wird durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze mit Glasmasse dargestellt.

Für die Pflanzen und Tiere haben Kobalt und Nickel keine Bedeutung.

Mangan.

($Mn = 55$.)

Von Scheele 1774 als eigentümliches Metall erkannt und einige Jahre später von Gahn metallisch dargestellt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Mangan findet sich nicht gediegen, sondern nur in Verbindung, namentlich mit Sauerstoff. Der Braunstein, das häufigste aller Manganerze, besteht aus Manganüberoxyd, der Manganit aus Manganhydroxyd. Als kohlensaures Salz kommt das Mangan im Manganspat, als Schwefelmetall im Manganglanz vor. Außerdem ist es in bald größerer, bald geringerer Menge in vielen Eisenerzen, Kalksteinen und Mineralquellen verbreitet; spurenweise findet es sich in manchen Pflanzen und im tierischen Organismus. Man erhält das Metall durch heftiges Glühen seiner Oxyde mit Kohlenpulver. Es ist rötlichweiß, härter als Stahl, spröde, nicht magnetisch. Schmilzt erst in der Weißglühhitze. Spec. Gew. = 7,2. An feuchter Luft oxydiert es sich weit schneller als Eisen und zersetzt das Wasser langsam schon bei gewöhnlicher, rascher in höherer Temperatur. Löst sich in verdünnten Säuren leicht auf. Das Metall findet keine praktische Anwendung.

Verbindungen. Von den sechs verschiedenen Oxyden des Mangans besprechen wir nur in Kürze Manganoxydul (nebst dem Hydroxydul), Manganüberoxyd, Mangansäure und Übermangansäure. Außerdem verdienen Erwähnung schwefelsaures und kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul MnO und Manganhydroxydul MnH_2O_2.

Ersteres wird als grünes Pulver durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul erhalten; es entsteht auch beim Glühen von Mangan-

überoxyd im Wasserstoffstrome. Das Hydroxydul erhält man als weißen (an der Luft durch Oxydation rasch braun werdenden) Niederschlag durch Fällen löslicher Manganoxydulsalze mit Alkalien.

Manganüberoxyd MnO_2

findet sich in der Natur als Braunstein oder Pyrolusit in rhombischen Prismen oder in strahlig-krystallinischen bis dichten und erdigen Massen von schwarzgrauer Farbe. Dient zur Darstellung von Sauerstoff und Chlor, zum Färben des Glases und von Glasuren, anderseits zum Entfärben des grünen Glases (daher der Name Pyrolusit von πῦρ, Feuer, und λούω, wasche).

Mangansäure und Übermangansäure.

Schmilzt man Braunstein mit Ätzkali bei Luftzutritt, so bildet sich eine dunkelgrüne Masse. Behandelt man dieselbe mit kaltem Wasser und verdampft die tiefgrüne Lösung unter der Luftpumpe, so erhält man fast schwarze Krystalle von mangansaurem Kali K_2MnO_4 (isomorph mit K_2SO_4). Setzt man die grüne Lösung der Luft aus, so geht ihre Farbe allmählich in Rot über; rascher geschieht dies auf Zusatz von Säuren. Dabei wird jedoch nicht Mangansäure H_2MnO_4 abgeschieden, sondern es zerfällt das mangansaure Kali in Manganhydroüberoxyd, Kaliumhydroxyd und ein neues Salz, übermangansaures Kali, von der Formel $KMnO_4$. Letzteres bildet krystallisiert tiefrote Nadeln. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Aus übermangansaurem Kali läßt sich durch vorsichtige Behandlung mit Schwefelsäure Übermangansäure-Anhydrid Mn_2O_7 als eine schwarzgrüne, ölige Flüssigkeit abscheiden, welche so energisch Sauerstoff abgiebt, daß Weingeist, Papier u. s. w. dadurch entzündet werden.

Schwefelsaures Manganoxydul $MnSO_4$

bildet sich beim Auflösen des kohlensauren Salzes in verdünnter Schwefelsäure oder beim Erhitzen von Braunstein mit konzentrierter Säure. Krystallisiert aus wässeriger Lösung mit 7 Molekülen Wasser in rosenroten (mit Eisenvitriol isomorphen) Krystallen.

Kohlensaures Manganoxydul $MnCO_3$

findet sich als Manganspat (isomorph mit Spateisenstein), sowie nicht selten in kohlensäurehaltigen Wassern gelöst. Man erhält die Verbindung als weißen Niederschlag durch Fällen eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron.

Chrom.

($Cr = 52,5$.)

Wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Ziemlich seltenes, hauptsächlich im Chromeisenstein $FeO \cdot Cr_2O_3$ vorkommendes Metall. Wird erhalten durch Glühen von Chromchlorid Cr_2Cl_6 mit Natrium oder Zink. Das Chrom besitzt eisenähnliche Farbe, ist spröde, hart und sehr schwer schmelzbar. Spec. Gew. = 6,8. Löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe. Findet keine praktische Anwendung.

Verbindungen. Die Verbindungen des Chroms sind in mancher Hinsicht denen des Eisens und Mangans ähnlich. Sie zeichnen sich fast sämtlich durch eine lebhafte Färbung aus, welchem Umstande das Chrom (χρῶμα, Farbe) seinen Namen verdankt.

Chromoxyd Cr_2O_3 kann in kleinen, glänzend schwarzgrünen Krystallen erhalten werden, die dem (hexagonal krystallisierenden) Eisen- und Aluminiumoxyd isomorph sind. Chromhydroxyd $Cr_2H_6O_6$ bildet sich als blaugrüner Niederschlag, wenn man eine Chromoxydsalzlösung mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag löst sich in verdünnter Schwefelsäure leicht auf unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd $Cr_2(SO_4)_3$. Diese Verbindung liefert mit schwefelsaurem Kali ein dunkelviolett gefärbtes Doppelsalz $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$, welches dem Kali-Thonerdealaun entsprechend zusammengesetzt ist und wie dieser in Oktaedern krystallisiert; man bezeichnet es deshalb als Kali-Chromalaun.

Glüht man Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter und laugt die geglühte Masse mit Wasser aus, so erhält man eine gelbe Lösung von chromsaurem Kali K_2CrO_4. Das Salz krystallisiert in denselben Formen wie schwefelsaures und mangansaures Kali. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu seiner Lösung wird es in gelbrotes, zweifach chromsaures Kali $K_2Cr_2O_7$ übergeführt:

$$2\,K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

Versetzt man eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit viel konzentrierter Schwefelsäure, so krystallisiert beim Erkalten Chromsäure-Anhydrid CrO_3 in dunkelroten Nadeln. Diese Verbindung wirkt energisch oxydierend; beim Erhitzen zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff.

Eine landwirtschaftliche Bedeutung kommt dem Chrom und Mangan nicht zu.

Reaktionen. Lösliche Eisenoxydulsalze geben mit Alkalien einen weißen, bald grün und zuletzt braunrot werdenden Niederschlag, mit Schwefelammonium schwarzes Schwefeleisen, mit rotem Blutlaugensalz [Ferricyankalium $K_3Fe(CN)_6$] eine blaue Fällung. In Eisenoxydsalzlösungen rufen Alkalien einen rotbraunen, Schwefelammonium einen schwarzen, gelbes Blutlaugensalz [Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6$] einen blauen Niederschlag hervor.

Lösliche Nickeloxydulsalze geben mit Alkalien grünes Nickelhydroxydul, Kobaltoxydulsalze blaues (beim Kochen rot werdendes) Kobalthydroxydul. Kobaltverbindungen färben die Boraxperle prachtvoll blau.

Alkalien erzeugen in den Lösungen der Manganoxydulsalze einen weißen, an der Luft braun werdenden Niederschlag von Manganhydroxydul, Schwefelammonium einen fleischroten von Schwefelmangan. Die Boraxperle wird durch Mangan-

verbindungen violett gefärbt. Mit Salpeter erhitzt, liefern dieselben eine grüne, in Wasser lösliche Schmelze.

Lösliche Chromoxydsalze geben mit Alkalien eine graugrüne Fällung von $Cr_2H_6O_6$, welche in Kalilauge löslich ist. Chromverbindungen färben die Boraxperle smaragdgrün; mit Salpeter geschmolzen geben sie gelbes chromsaures Kali. In den Lösungen der chromsauren Salze ruft essigsaures Bleioxyd einen intensiv gelben Niederschlag von $PbCrO_4$ hervor.

XI. Kupfergruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
63	Kupfer Cu	Kupferoxyd CuO	Kupferoxydul Cu_2O	Schwefelkupfer CuS	Kupferchlorid $CuCl_2$	schwefelsaures Kupferoxyd $CuSO_4$
200	Quecksilber Hg	Quecksilberoxyd HgO	Quecksilberoxydul Hg_2O	Schwefelquecksilber HgS	Quecksilberchlorid $HgCl_2$	schwefelsaures Quecksilberoxyd $HgSO_4$
206,5	Blei Pb	Bleioxyd PbO	Bleisuboxyd Pb_2O	Schwefelblei PbS	Chlorblei $PbCl_2$	schwefelsaures Bleioxyd $PbSO_4$

Die Metalle Kupfer, Quecksilber und Blei sind zweiwertig. Kupfer und Quecksilber kommen gediegen, alle drei hauptsächlich in Form von Schwefelverbindungen vor. Zu Sauerstoff haben sie geringere Verwandtschaft als die Elemente der Eisengruppe, weshalb ihre Oxyde leicht reduzierbar sind. Erhitzt man die Schwefelverbindungen mit den Oxyden, so bildet sich Schwefligsäure-Anhydrid, und die Metalle werden frei. Auf Wasser wirken letztere selbst in der Glühhitze nicht merklich zersetzend ein. Von Salpetersäure werden sie leicht gelöst, nicht hingegen von Salzsäure. Schwefelsäure verwandelt sie in der Hitze unter Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid in schwefelsaure Salze. Während die Oxyde verhältnismäßig starke Basen sind, besitzen die Oxydule nur sehr schwache basische Eigenschaften. Bleisuboxyd verhält sich indifferent (weder als Basis noch als Säure). — Kupfer und Quecksilber zeigen untereinander größere Ähnlichkeit als mit Blei, welch letzteres in seinen Verbindungen dem Barium und Strontium auffallend nahesteht. Schwefelsaures und kohlensaures Bleioxyd (beide unlöslich) sind mit den entsprechenden Salzen des Bariums und Strontiums isomorph. — Zink und Eisen fällen Kupfer, Quecksilber und Blei in metallischem Zustande aus ihren Lösungen.

Kupfer.

($Cu = 63$.)

Cuprum von der Insel Cypern, die den Griechen viel Kupfer lieferte. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich nicht selten gediegen, häufiger verbunden in Erzen: Rotkupfererz (Kupferoxydul), Malachit (kohlensaures Kupferoxyd), Kupferglanz (Halb-Schwefelkupfer Cu_2S), Buntkupfererz (Schwefelkupfer mit Schwefeleisen), insbesondere im Kupferkies (gleichfalls Schwefelkupfer mit Schwefeleisen $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, jedoch weniger reich an Kupfer als Buntkupfererz). Der Kupferkies ist wegen seines häufigen Vorkommens das wichtigste Kupfererz. Durch Verwitterung des Schwefelkupfers entsteht der Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd), welcher sich gelöst in den Grubenwassern derjenigen Gruben findet, welche Kupferkies oder andere schwefelkupferhaltige Erze führen.

Darstellung. Kupfer wird gewonnen: 1) aus Rotkupfererz und Malachit durch Reduktion mit Kohle, 2) aus den Kupfervitriol enthaltenden Grubenwassern durch Fällen mit Eisen (Cementkupfer), 3) aus Kupferkies und Buntkupfererz durch wiederholtes Rösten und darauffolgendes Niederschmelzen mit Kohle und schlackebildenden Zuschlägen. Dabei geht das Eisen als kieselsaures Eisenoxydul in die Schlacke, während sich der sogenannte Kupferstein (im wesentlichen ein Gemenge von Schwefelkupfer und Kupfer) abscheidet. Letzterer wird in gleicher Weise wiederholt geröstet und niedergeschmolzen, wodurch man Schwarzkupfer (mit über 90 % Kupfer) erhält. Dieses wird endlich durch längeres Schmelzen vor dem Gebläse von den sich oxydierenden fremden Stoffen fast gänzlich befreit (Garkupfer). — In neuerer Zeit laugt man auch die sauerstoffhaltigen oder die gerösteten schwefelhaltigen Erze mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällt aus der erhaltenen Kupferlösung das Kupfer mittelst Eisen.

Eigenschaften. Eigentümlich braunrotes, stark glänzendes, sehr geschmeidiges und dehnbares Metall; spec. Gew. = 8,9. Schmilzt bei etwa 1100° und krystallisiert beim Erstarren in Würfeln und Oktaedern. An der Luft läuft es gelb bis braun an, bei starkem Erhitzen überzieht es sich mit einer schwarzen Schicht von Oxyd. Wird es dem Wasser und der Luft gleichzeitig ausgesetzt, so bedeckt es sich allmählich mit grünem kohlensaurem Kupferoxyd (Grünspan). Dieser Vorgang wird sehr begünstigt durch Benetzen des Metalles mit sauren Flüssigkeiten, Fetten oder kochsalzhaltigem Wasser. Von heißer konzentrierter Schwefelsäure wird das Metall in schwefelsaures, von Salpetersäure in salpetersaures Kupferoxyd übergeführt, während es von Salzsäure nicht

angegriffen wird. — Das Kupfer eignet sich im unvermischten Zustande nicht zu Gußwaren, indem es poröse und blasige Güsse liefert. Wohl aber läßt es sich kalt durch Hämmern in beliebige Formen bringen, d. h. treiben. Auch kann man es zu Platten auswalzen, welche zur Verfertigung großer Kessel, zum Beschlagen von Seeschiffen und als Kupferstichplatten dienen. Bekannt ist seine Anwendung zum Prägen von Münzen. Sehr wichtig sind die zur Herstellung von Gußwaren benutzten Legierungen des Kupfers: Messing enthält 70 % Kupfer und 30 % Zink, Glockenspeise 78 % Kupfer und 22 % Zinn, Neusilber 60 % Kupfer, 10 % Nickel und 30 % Zink; die Statuenbronze besteht aus Kupfer, Zinn, Blei und Zink.

Verbindungen. Außer der wichtigsten Verbindung des Kupfers, dem Kupfervitriol, besprechen wir kurz Kupferoxyd (nebst -Hydroxyd) und Kupferoxydul, Schwefelkupfer, kohlensaures Kupferoxyd und Kupferchlorid.

Kupferoxyd CuO und Kupferhydroxyd CuH_2O_2.

Ersteres entsteht als schwarzes Pulver beim Glühen von Kupfer an der Luft oder beim Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd. CuH_2O_2 wird durch Fällen einer Lösung von Kupfervitriol mit Kalilauge als weißlichblauer Niederschlag erhalten, welcher beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in CuO übergeht. In wässerigem Ammoniak mit schön blauer Farbe löslich.

Kupferoxydul Cu_2O

findet sich als Rotkupfererz in Oktaedern. Man erhält es als anfangs gelbes, zuletzt rotes Pulver beim Kochen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung von Kupfervitriol (Traubenzucker reduziert das zuerst entstehende Kupferoxyd zu Oxydul). Kupferoxydul färbt Glas intensiv rot.

Schwefelkupfer CuS

wird als braunschwarzer Niederschlag durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung eines Kupferoxydsalzes gefällt (S. 28). Halb-Schwefelkupfer Cu_2S findet sich als Kupferglanz, welcher rhombisch krystallisiert, und bildet sich beim Erhitzen von Kupferfeile mit Schwefel. Der Kupferkies (meist verzerrte quadratische Krystalle, messinggelb, von bedeutend geringerer Härte wie der äußerlich ähnliche Schwefelkies) enthält Cu_2S neben Anderthalbfach-Schwefeleisen Fe_2S_3.

Kohlensaures Kupferoxyd.

Während eine Verbindung $CuCO_3$ nicht bekannt ist, findet sich eine solche von der Formel $CuCO_3 + CuH_2O_2$ (basisch kohlensaures Kupfer-

oxyd) ziemlich häufig als Malachit in prachtvoll grünen Krystallen oder in strahligen bis dichten Massen. Der Malachit ist ein sehr geschätztes Kupfererz, dient aber auch zur Verfertigung von Schmucksachen und Ornamenten. Der Grünspan, welcher sich an feuchter Luft auf Kupfer bildet, besteht ebenfalls aus $CuCO_3 + CuH_2O_2$. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Fällen einer Lösung von Kupfervitriol mit kohlensaurem Natron.

Schwefelsaures Kupferoxyd $CuSO_4$ (Kupfervitriol)

wird erhalten durch Auflösen von Kupfer in heißer konzentrierter Schwefelsäure, im großen durch Rösten von Schwefelkupfer oder von schwefelhaltigen Kupfererzen und Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure. Krystallisiert aus seinen Lösungen in großen, schön blauen, unregelmäßig gestalteten Krystallen (des triklinen Systems) von der Zusammensetzung $CuSO_4 + 5\,H_2O$. Dieselben werden beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers weiß und zersetzen sich beim Glühen unter Hinterlassung von Kupferoxyd. Der Kupfervitriol findet Anwendung in der Färberei, zur Darstellung blauer und grüner Farben, in der Galvanoplastik und zum Konservieren des Holzes. Letztere Verwendung beruht darauf, daß der Kupfervitriol (wie die Kupferverbindungen überhaupt) ein starkes Gift ist und auch auf niedere Organismen (Pilze ꝛc.) zerstörend einwirkt. Man benutzt ihn deshalb auch in der Landwirtschaft zum Beizen (Vitrilen) des Saatweizens.

Kupferchlorid $CuCl_2$.

Beim Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure erhält man eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich beim vorsichtigen Abdampfen Krystalle von der Zusammensetzung $CuCl_2 + 2\,H_2O$ ausscheiden. Dieselben lösen sich auch in Weingeist; die weingeistige Lösung brennt mit schön grüner Flamme.

Eine allgemeinere Bedeutung für die Pflanzen und Tiere besitzt das Kupfer nebst seinen Verbindungen nicht.

Quecksilber.

(Hg = 200.)

Hydrargyrum. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Das Quecksilber, ein ziemlich seltenes Metall, findet sich zuweilen gediegen, meist aber mit Schwefel verbunden als Zinnober. Aus letzterem wird es gewonnen, indem man denselben bei Luftzutritt erhitzt; dabei verbrennt der Schwefel zu SO_2, und die Quecksilberdämpfe werden in geeigneten Räumen

oder Gefäßen verdichtet. — Das Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es gefriert bei — 39° C. und siedet bei 360°. Es ist silberweiß, stark glänzend, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, überzieht sich jedoch bei längerem Erhitzen an derselben mit rotem Quecksilberoxyd. Salpetersäure löst das Metall bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, konzentrierte Schwefelsäure erst beim Erhitzen. Von Salzsäure wird es nicht angegriffen. Mit anderen Metallen bildet das Quecksilber Legierungen, welche Amalgame genannt werden. Quecksilber findet Anwendung zum Füllen von Barometern und Thermometern, Amalgame dienen zum Bestreichen des Reibzeugs der Elektrisiermaschine, zur Feuerversilberung und Feuervergoldung, zum Belegen der Spiegel u. s. w. — Quecksilberdämpfe wirken, eingeatmet, giftig.

Verbindungen. Die wichtigsten derselben sind: Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid.

Quecksilberoxyd HgO

wird als rotes Pulver bei längerem Erhitzen von Quecksilber an der Luft, als gelbes durch Fällen der Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kalilauge erhalten:

$$\underset{\text{salpeters.}}{Hg(NO_3)_2} + 2\,KHO = \underset{\text{Quecksilberoxyd.}}{HgO} + 2\,KNO_3 + H_2O.$$

Beim Glühen wird die Verbindung erst dunkelrot und zerfällt dann in Quecksilber und Sauerstoff. Quecksilberoxyd ist, wie alle Quecksilberverbindungen, ein heftiges Gift. — Quecksilberoxydul Hg_2O zerfällt leicht in HgO und Hg.

Schwefelquecksilber HgS

findet sich als Zinnober, welcher in schön roten Krystallen des hexagonalen Systems, häufiger in derben Massen vorkommt. Reibt man Quecksilber und Schwefel zusammen, so erhält man schwarzes Schwefelquecksilber, welches durch Sublimation in die rote Modifikation übergeführt werden kann. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes erhält man einen schwarzen Niederschlag von HgS.

Salpetersaures Quecksilberoxyd $Hg(NO_3)_2$.

Dieses Salz bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in überschüssiger, erwärmter Salpetersäure. Farblose Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter Hinterlassung von rotem Quecksilberoxyd zersetzen.

Quecksilberchlorid $HgCl_2$ (Sublimat)

erhält man durch Sublimation einer Mischung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd $HgSO_4$ und Chlornatrium:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Es entsteht auch beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure. $HgCl_2$ stellt eine weiße, krystallinische, in Wasser lösliche Masse dar und ist eines der heftigsten Gifte. Verflüchtigt sich beim Erhitzen. Die Lösung giebt mit Eiweiß einen Niederschlag. Quecksilberchlorid findet Anwendung in der Medizin (desgleichen das in Wasser unlösliche Chlorür Hg_2Cl_2, auch Kalomel genannt), auch dient es als fäulniswidriges Mittel zum Konservieren von Pflanzen- und Tierstoffen.

Blei.

($Pb = 206{,}5$.)

Plumbum. — Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Blei findet sich hauptsächlich mit Schwefel verbunden als Bleiglanz, seltener als kohlensaures Salz (Weißbleierz) und als schwefelsaures (Vitriolbleierz).

Darstellung. Das Metall wird aus Bleiglanz gewonnen, indem man denselben entweder mit Eisen zusammenschmilzt ($PbS + Fe = FeS + Pb$), oder indem man ihn erst an der Luft röstet und dann das (aus Bleioxyd PbO, schwefelsaurem Bleioxyd $PbSO_4$ und unverändertem Erz bestehende) Röstprodukt bei Luftabschluß erhitzt. Beim letzteren Erhitzen wird das Blei frei, indem folgende Zersetzungen stattfinden:

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2,$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

Eigenschaften. Das Blei hat eine blaugraue Farbe und starken Metallglanz, läuft jedoch an feuchter Luft unter Bildung von Bleisuboxyd Pb_2O grauschwarz an. Es ist sehr weich, abfärbend, ziemlich dehnbar und schmilzt bei etwa 330°. Gleichzeitig mit reinem (oder weichem) Wasser und Luft in Berührung wird das Blei rasch angegriffen; das Wasser löst etwas Bleihydroxyd auf. Da letzteres (wie die meisten Bleiverbindungen) giftig ist, so muß man bei Anwendung von Bleiröhren zu Wasserleitungen u. s. w. auf die Beschaffenheit des Wassers achten (hartes Wasser ist nur von sehr geringer Einwirkung auf Blei). Während sich das Metall in Salpetersäure leicht auflöst, wird es von Schwefelsäure und Salzsäure nur ganz wenig angegriffen, da schwefelsaures Bleioxyd und Chlorblei fast unlöslich sind und daher das Blei mit einem schützenden Überzuge bedecken. Essigsäure (Essig) löst Blei und Bleioxyd auf (Vorsicht

notwendig beim Gebrauch bleihaltiger bezw. mit Bleiglasur versehener Geschirre). Das Blei findet vielfache Anwendung zur Herstellung von Röhren, Dachbedeckungen, Schwefelsäurepfannen, zum Gießen von Kugeln und Schrot, zum Befestigen eiserner Haken in Stein. Die Buchdruckerlettern bestehen aus einer Legierung von Blei und Antimon.

Verbindungen. Wir besprechen: Bleioxyd (Bleihydroxyd), Bleiüberoxyd (Mennige), Schwefelblei, salpetersaures, schwefelsaures und kohlensaures Bleioxyd, Chlorblei.

Bleioxyd PbO (Bleiglätte),

ein gelbes, leicht schmelzbares Pulver, entsteht beim Schmelzen von Blei unter Luftzutritt, bildet sich auch beim Glühen von kohlensaurem Bleioxyd. Wird beim Erhitzen mit Kohle leicht zu metallischem Blei reduziert. Bleioxyd mit Kieselsäure und Soda oder Pottasche zusammengeschmolzen liefert ein farbloses Glas (Blei- oder Flintglas), welches sich durch bedeutendes Lichtbrechungsvermögen auszeichnet.

Bleihydroxyd PbH_2O_2 entsteht als weißer Niederschlag bei Zusatz von Kali oder Natron zur Lösung eines Bleisalzes; es ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich und zerfällt beim Glühen in PbO und H_2O.

Bleiüberoxyd PbO_2

erhält man durch Erwärmen von Mennige (siehe unten) mit verdünnter Salpetersäure. Braunes Pulver, welches beim Erhitzen in Bleioxyd und Sauerstoff zerfällt. Man setzt es wohl der Zündmasse der Streichhölzer zu. PbO_2 vereinigt sich mit Schwefligsäure-Anhydrid zu schwefelsaurem Bleioxyd $PbSO_4$. — Mennige $Pb_3O_4 = PbO_2 \cdot 2\,PbO$ bildet sich beim Erhitzen von Bleioxyd an der Luft. Hochrot, dient als Malerfarbe. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert die Mennige PbO_2 und salpetersaures Bleioxyd $Pb(NO_3)_2$.

Schwefelblei PbS

findet sich natürlich als Bleiglanz, welcher regulär, meist im Würfel, krystallisiert. Ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Bleisalzes (S. 28).

Salpetersaures Bleioxyd $Pb(NO_3)_2$.

Dieses Salz bildet sich beim Auflösen von Blei in Salpetersäure und krystallisiert aus seiner Lösung in weißlichen, durchscheinenden Oktaedern.

Schwefelsaures Bleioxyd $PbSO_4$

findet sich als Vitriolbleierz in stark glänzenden, rhombischen Krystallen und wird künstlich als weißer Niederschlag durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Schwefelsäure erhalten.

Kohlensaures Bleioxyd $PbCO_3$,

das wichtigste Bleisalz, findet sich im Mineralreiche als rhombisch krystallisierendes (mit Aragonit isomorphes) Weißbleierz und wird, verbunden mit wechselnden Mengen von Bleihydroxyd, als weißer Niederschlag durch Fällen einer Bleisalzlösung mit kohlensaurem Natron erhalten. Das als Anstrichfarbe benutzte Bleiweiß ist ebenfalls eine solche Verbindung. Man stellt es dar, indem man essigsaures Bleioxyd durch Kohlensäure zersetzt.

Chlorblei $PbCl_2$

wird durch Fällen eines Bleisalzes mit Salzsäure oder Kochsalz als weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Löst sich in kaltem Wasser nur wenig, in heißem ziemlich reichlich. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt zu einer hornähnlich durchscheinenden Masse (Hornblei).

Reaktionen. Eisen scheidet aus Kupferlösungen metallisches Kupfer aus, Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelkupfer, Kalilauge giebt blaues CuH_2O_2, welches sich beim Erhitzen in schwarzes CuO verwandelt. Ammoniaklösung erzeugt einen grünlichblauen, im Überschuß des Fällungsmittels mit dunkelblauer Farbe löslichen Niederschlag. Die Weingeistflamme wird durch Kupferoxydsalze grünblau gefärbt.

Kupfer und Eisen scheiden aus Quecksilberlösungen das Metall ab. Auch beim Erhitzen von Quecksilberverbindungen mit Soda in einer Glasröhre wird Quecksilber frei. Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberlösungen schwarzes Schwefelquecksilber. Die löslichen Oxydsalze geben mit Kali einen gelben Niederschlag von HgO.

Blei wird aus seinen Lösungen durch Zink metallisch ausgeschieden. Bleiverbindungen geben mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr eine dehnbare Bleikugel und einen gelben Beschlag. In der Lösung eines Bleisalzes giebt Kali einen weißen, Schwefelwasserstoff einen schwarzen, Schwefelsäure einen weißen und chromsaures Kali einen gelben Niederschlag.

XII. Gruppe der edlen Metalle.

Silber. Gold. Platin.

Als edle Metalle bezeichnet man eine Reihe von Elementen, welche sich sämtlich gediegen in der Natur finden und sich namentlich in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff ähnlich sind. Die wichtigsten derselben sind Silber, Gold und Platin. Man nennt sie edle Metalle, weil sie in

Berührung mit feuchter Luft ihren Glanz behalten und sich überhaupt nicht direkt mit gewöhnlichem Sauerstoff verbinden. Wasser zersetzen sie selbst in der Glühhitze nicht. Ihre Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Im übrigen zeigen die edlen Metalle keine chemische Ähnlichkeit. Silber ist ein-, Gold drei- und Platin vierwertig. Silber wird von Salpetersäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure, Gold und Platin nur von Königswasser aufgelöst.

Silber.

(Ag = 107,5.)

Argentum. — Seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Silber findet sich nicht selten gediegen, hauptsächlich jedoch verbunden mit Schwefel. Aus Schwefelsilber Ag_2S besteht der Silberglanz, welcher auch oft gemischt mit Bleiglanz vorkommt. Schwefelsilber bildet mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon das lichte und dunkle Rotgiltigerz ($3\,Ag_2S \cdot As_2S_3$ und $3\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$). Die Fahlerze, welche neben Schwefelantimon (und Schwefelarsen) Schwefelkupfer, Schwefeleisen u. s. w. enthalten, sind manchmal ziemlich reich an Ag_2S.

Darstellung. Einige Methoden der Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen sind folgende. Die bleifreien Erze röstet man für sich oder mit Kochsalz. Im erstern Falle bildet sich schwefelsaures Silberoxyd, welches durch heißes Wasser ausgezogen werden kann; im letztern Falle entsteht Chlorsilber, welches sich in warmer Kochsalzlösung auflöst. Aus den silberhaltigen Lösungen fällt man das Silber durch Zusatz von metallischem Kupfer, welches das Silber verdrängt. Aus dem silberhaltigen Bleiglanz wird das Silber abgeschieden, indem man daraus zuerst sogenanntes Werkblei, welches das Silber beigemischt enthält, darstellt und dieses auf dem Treibherde vor dem Gebläse so lange erhitzt, bis alles Blei oxydiert und als geschmolzene Bleiglätte abgeflossen ist, wobei das Silber mit blanker Oberfläche zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Silber ist sehr weiß, von ausgezeichnetem Glanz, weicher als Kupfer, sehr geschmeidig und dehnbar. Spec. Gew. = 10,5. Schmilzt bei etwa 1000^0, ohne sich im geringsten zu oxydieren. An der Luft geschmolzen, absorbiert es etwa sein 22faches Volumen Sauerstoff, den es aber beim Erkalten unter eigentümlichem Spritzen (Spratzen) wieder abgiebt. An schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwärzt es sich unter Bildung von Schwefelsilber. Zersetzt Wasser nicht und wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, aber von kalter Salpetersäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Oxydsalzen leicht gelöst.

Das Silber wird bekanntlich benutzt zum Prägen von Münzen, zur Anfertigung von Hausgerätschaften und Schmuckgegenständen, wobei jedoch seine geringe Härte durch einen Zusatz von Kupfer erhöht wird. Die Silbermünzen enthalten jetzt meist 90 % Silber und 10 % Kupfer. Den sogenannten Feingehalt einer Silberlegierung drückt man in der Regel nach Tausendsteln derselben aus.

Verbindungen. Da das Silber einwertig ist, so kommen seinen Verbindungen Formeln zu, welche den Formeln der Verbindungen der Alkalimetalle entsprechen. Die Silbersalze sind sogar mit den entsprechenden Salzen der Metalle Kalium und Natrium mehrfach durch Isomorphismus verbunden.

Wir besprechen nur Silberoxyd, Schwefelsilber, salpetersaures Silberoxyd und Chlorsilber (nebst Jodsilber).

Silberoxyd Ag_2O

wird durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Kalilauge als braunes Pulver erhalten. Verliert beim Glühen, im direkten Sonnenlichte schon bei gewöhnlicher Temperatur, seinen Sauerstoff.

Schwefelsilber Ag_2S

findet sich natürlich als Silberglanz in grauschwarzen Krystallen des regulären Systems (Würfel, Oktaeder). Wird künstlich durch Fällung von Silberoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff als schwarzes Pulver erhalten.

Salpetersaures Silberoxyd $AgNO_3$

entsteht beim Auflösen von Silber in Salpetersäure und wird beim Verdampfen der Lösung in farblosen, rhombischen Tafeln erhalten. Schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt wieder krystallinisch. Geschmolzenes und in Stängelchen gegossenes salpetersaures Silberoxyd findet unter dem Namen „Höllenstein" als Ätzmittel in der Medizin vielfache Anwendung. Das Salz wird auch in bedeutender Menge in der Photographie benutzt.

Chlorsilber $AgCl$

findet sich als Hornsilber in Würfeln. Fügt man Salzsäure oder ein lösliches Chlormetall (z. B. Kochsalz) zu einer Silberoxydsalzlösung, so entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von $AgCl$, welcher sich in wässerigem Ammoniak leicht auflöst. Auch in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst sich derselbe auf. Chlorsilber schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder zu einer hornartigen Masse. Unter Ein-

wirkung des Sonnenlichtes färbt es sich erst violett, dann schwarz. Deshalb wird es zur Herstellung der photographischen (positiven) Papierbilder benutzt. — Jodsilber AgJ, welches bei Zusatz von Jodkalium zu einer Silbersalzlösung als gelber Niederschlag entsteht, ist ebenfalls lichtempfindlich und dient zur Herstellung der photographischen (negativen) Glasbilder.

Gold.

(Au = 196.)

Aurum. — Schon in den ältesten Zeiten bekannt.

Das Gold findet sich fast ausschließlich gediegen, jedoch stets mit mehr oder weniger Silber (bis 40 %) legiert. Es kommt sehr verbreitet, aber nur selten in größerer Menge vor, und zwar 1) auf seiner ursprünglichen Lagerstätte auf Gängen, Lagern oder eingesprengt in verschiedenen Gebirgsarten, oder 2) als sogenanntes Waschgold in den Goldseifen (aufgeschwemmtes, aus der Zerstörung des ursprünglichen goldhaltigen Gesteins hervorgegangenes Land) und im Sande vieler Flüsse. Bekannte Fundorte sind: Ungarn, Siebenbürgen, Ural, Mexiko, Brasilien, Kalifornien, Australien.

Um das Gold von beigemengtem Silber zu trennen, behandelt man es mit konzentrierter Schwefelsäure, welche nur das Silber löst, oder mit Königswasser, worin sich Gold löst, während Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Lösung fällt man das Gold mit Eisenvitriol.

Das Gold besitzt eine eigentümliche gelbe Farbe und starken Glanz, ist das dehnbarste und geschmeidigste Metall, etwas weicher als Silber. Deshalb legiert man das zu verarbeitende Gold stets mit Silber oder Kupfer, wobei es seine Geschmeidigkeit behält (die deutschen Goldmünzen bestehen aus 900 Teilen Gold und 100 Teilen Kupfer). Spec. Gew. = 19,4. Schmilzt bei 1050° und verdampft im Knallgasgebläse. An der Luft verändert es sich auch im geschmolzenen Zustande nicht. Die mit Königswasser bereitete Auflösung des Metalles enthält Goldchlorid $AuCl_3$, welches beim Eindampfen der Lösung als eine rote, zerfließliche Krystallmasse erhalten wird. Es färbt die Haut dunkelblaurot. Vermischt man eine Auflösung von Goldchlorid mit kohlensaurem Natron und kocht, so scheidet sich Goldoxyd Au_2O_3 als braunes Pulver aus. Dasselbe zerfällt schon im Sonnenlichte, vollständiger beim Erhitzen in Gold und Sauerstoff.

Platin

(Pt = 194,5)

wurde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst aus Südamerika nach Europa gebracht und dort von Wollaston und Scheffel als ein eigentümliches Metall erkannt.

Platin findet sich nur gediegen, jedoch niemals rein, sondern stets vermischt mit mehr oder weniger Eisen, etwas Kupfer und den seltenen sogenannten Platinmetallen (Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium). Hauptfundorte sind: die Ost- und Westseite des Urals, Peru, S. Domingo, Kalifornien, Borneo. Das Platin ist weiß mit einem Stich ins Graue, geschmeidig und dehnbar; spec. Gew. = 21,2. Schmilzt nur im Knallgasgebläse. Verändert sich an der Luft selbst beim heftigen Glühen nicht, wird nur von Königswasser gelöst. Wegen seiner Beständigkeit findet das Platin wichtige Anwendung zur Herstellung von Draht und Blech, sowie von Schalen und Tiegeln für chemische und physikalische Zwecke. Auch hat man es zu Destillationsapparaten für Schwefelsäurefabriken benutzt.

Die Verwandtschaft des Platins zu anderen Elementen ist im allgemeinen gering; infolgedessen zersetzen sich seine sämtlichen Verbindungen (ebenso wie die des Goldes) beim Erhitzen. Beim Auflösen von Platin in Königswasser erhält man Platinchlorid $PtCl_4$, welches eine rotbraune, krystallinische, zerfließliche Masse bildet. Fügt man Platinchlorid zur konzentrierten Lösung eines Kalisalzes, so schlägt sich Kaliumplatinchlorid $2KCl \cdot PtCl_4$ als citrongelbes, schweres Pulver nieder. Beim Vermischen einer Salmiaklösung mit Platinchlorid erhält man einen gleichfalls gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak $2NH_4Cl \cdot PtCl_4$. Platinsalmiak zersetzt sich leicht beim Erhitzen und hinterläßt sehr poröses, metallisches Platin von grauer Farbe, welches man als Platinschwamm bezeichnet. Der Platinschwamm besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Gase, namentlich Sauerstoff, in bedeutender Menge zu absorbieren und dadurch die Vereinigung derselben mit anderen Gasen oder Dämpfen zu begünstigen. So bewirkt derselbe in Berührung mit Wasserstoff- und Sauerstoffgas die augenblickliche Vereinigung beider zu Wasser. Ebenso verbindet sich gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid (SO_2) bei Gegenwart von glühendem Platinschwamm mit Sauerstoff zu Schwefelsäure-Anhydrid (SO_3).

Reaktionen. Aus Silberlösungen scheiden Zink und Kupfer metallisches Silber ab. Kalilauge fällt braunes Silberoxyd, Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelsilber, Salzsäure weißes Chlorsilber (löslich in wässerigem Ammoniak).

In einer Goldchloridlösung ruft Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Schwefelgold, Eisenvitriol einen braunen von metallischem Gold hervor.

Platinchlorid giebt mit Schwefelwasserstoff braunes Schwefelplatin, mit Chlorkalium gelbes Kaliumplatinchlorid; Zink fällt aus der Lösung metallisches Platin.

Bög